



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>



B 3 850 018

RECEIVED
LIBRARY

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received

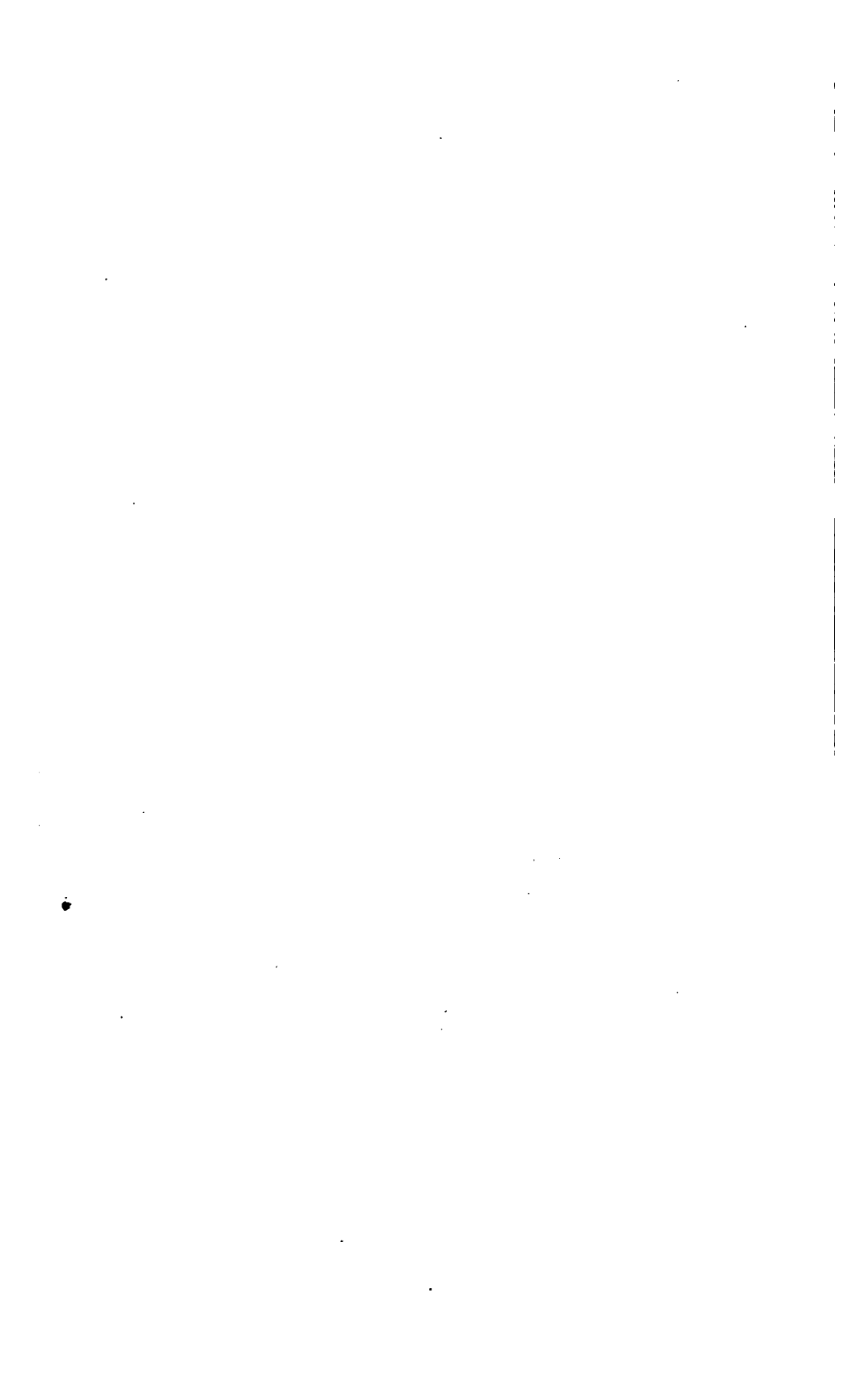
Oct., 188*8*

Accessions No.

37539

Shelf No.





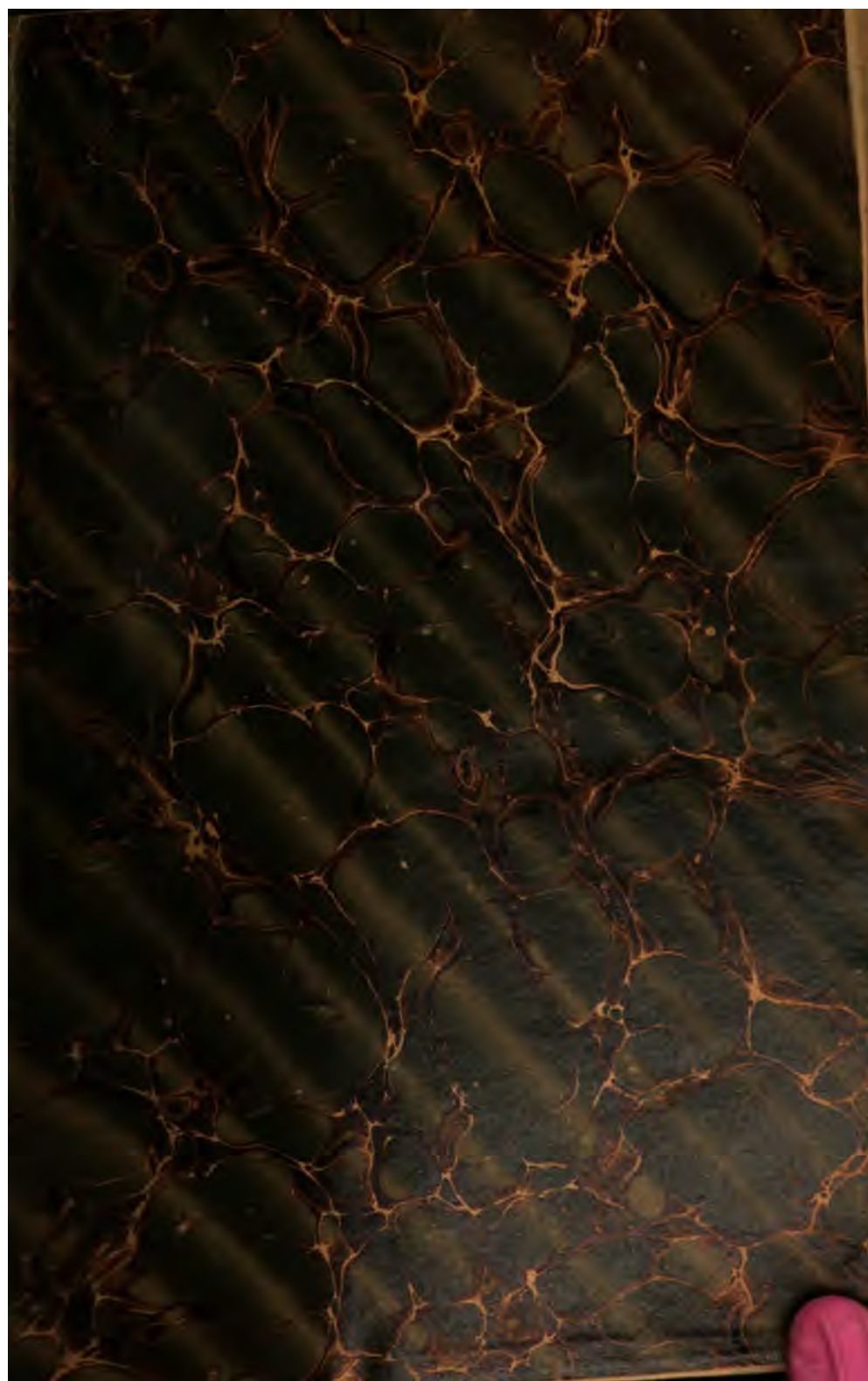
BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

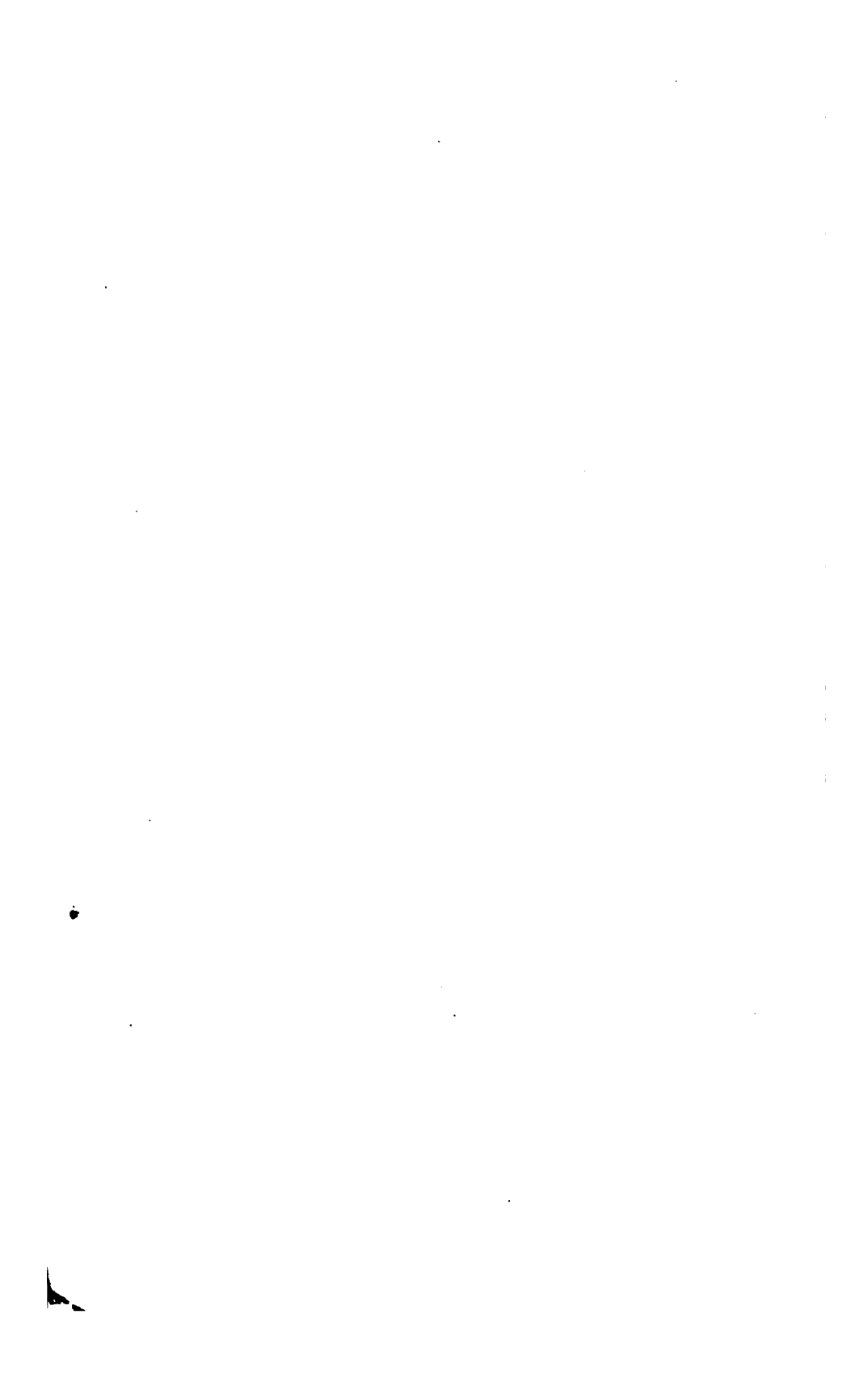
Received

Oct., 188*8*

Accessions No. 37539 *Shelf No.*







BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 24, rue du Bouloi (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES
PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE
PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMITÉ DE RÉDACTION :

MM. P. ADAM, G. DE BECHI, PH. DE CLERMONT, P.-T. CLÈVE,
FAUCONNIER, FERNBACH, CH. FRIEDEL, E. GRIMAU, W. GEHSNER DE CONINCK,
ROQUES, G. SALET, SCHÜTZENBERGER, TH. SCHNEIDER,
C. VINCENT, ED. WILLM.

COLLABORATEURS :

MM. A. BIGOT, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, CH. CLOEZ, E. EHLMANN,
J. MEUNIER, F. REVERDIN, J. SANSON.

Secrétaire de la Rédaction : M. HANRIOT.

ANNÉE 1887

2^e SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME XLVIII.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1887

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. ADAM.....	P. A.	MM. CH. FRIEDEL.....	CH. F.
G. DE BECHI.....	G. DE B.	E. GRIMAU.....	E. GR.
A. BIGOT.....	A. B.	J. MEUNIER.....	J. M.
L. BOURGEOIS.....	L. B.	W. OESCHNER.....	W. O.
L. BOUVEAULT....	L. BV.	X. ROCQUES.....	X. R.
P.-T. CLÈVE.....	P.-T. C.	F. REVERDIN.....	F. R.
CH. CLOEZ.....	CH. C.	G. SALET.....	G. S.
EHRMANN.....	E.	J. SANSON.....	J. S.
AD. FAUCONNIER...	AD. F.	TH. SCHNEIDER....	T. S.
A. FERNBACH.....	A. FB.	ED. WILLM.....	ED. W.

37539

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie.	Journ. prakt. Ch.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. N.
American Journal of science.	Am. J. of sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.

LISTE ALPHABÉTIQUE
DES
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS (1).
(1887)

Siège de la Société : Rue des Grands-Augustins, 7.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE.)

MEMBRES DONATEURS (2)

MM. ARMET-DE-LISLE, manufacturier, 18, rue Malher.	1 part.
CRAMERE SYNDICALE DES PRODUITS CHIMIQUES, rue des Vosges.	—
COMPAGNIE DES CHEMINS DE FER DU MIDI, 54, boulevard Haussmann	2 parts.
COMPAGNIE DES FORGES DE CHATILLON ET DE COMMENTRY, 19, boulevard des Italiens.	—
COMPAGNIE DE SAINT-GOBAIN, 18, rue Bergère.	1 part.
COMPAGNIE DES SALINS DU MIDI, 84, rue de la Victoire.	—
DALSACE, manufacturier, 6, rue Rougemont.	—
DESMAZURES, manufacturier, 47, rue de Berlin.	—
DOLLFUS (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
EICHTHAL (A. D'), banquier, 42, rue des Mathurins.	—
FONTAINE, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	—
GIBERT, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	—
GRENET, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis	—
GUIMET, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	—
GUNZBURG (baron Horace DE), 7, rue de Tilsitt.	—
GUNZBURG (baron Ury DE), 7, rue de Tilsitt	—
HACHETTE, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain.	—
HENTSCH, LUTSCHER et C ^{ie} , banquiers, 20, rue Le Peletier	—
KUHLMANN (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) [décédé].	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du BULLETIN des changements survenus dans les adresses. (Affranchir.)*

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

2 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MM. MASSON (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	1 part.
MENIER, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dick (décédé).	5 parts
PECHNEY et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard).	1 part.
PERRIER, manufacturier à Saint-Denis, membre du Conseil de la Société, 105, rue Lafayette.	5 parts.
RIGAUT et DUSART, 8, rue Vivienne.	1 part.
SCHAEFFER (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace).	—
SOLVAY et C ^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique).	—
SUILLIOT, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Brettonnorie.	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

- MM. ADOR (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 ANDRÉ (Gustave), membre du Conseil de la Société, 9, rue Coëtlogon, Paris.
 ARATA (le Dr Pedro N.), professeur de chimie de l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 ARMAND, aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier.
 AUBERGIER, doyen de la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand.
 BARDY, 9, rue Cambon, à Paris.
 BAUBIGNY, 136, boulevard Saint-Germain, à Paris.
 BECKERS, à Tuttschin (Podolie).
 BERT DE LAMARRE, manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
 BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut, vice-président de la Société, 3, rue Mazarine, à Paris.
 BORDET (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain.
 BOUCHARDAT (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain.
 BOURGOIN, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle, à Paris.
 CAVENTOU (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, à Paris.
 CHANDLER (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York.
 CHATIN (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 128, boulevard Saint-Germain, à Paris.
 CLIN (Dr), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, à Paris.
 CLOËZ (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, à Paris.
 COLBY (Ch. DE), school of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

- MM. COPPET (DE), 41, boulevard Dubouché, à Nice (Alpes-Maritimes).
 DEMARÇAY, 150, boulevard Haussmann.
 DUWALQUE, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 DUPRÉ (Anatole), 23, quai Saint-Michel.
 FAUCONNIER, membre du Conseil, 5, rue Sainte-Bouve.
 FRIEDEL (Ch.), membre de l'Institut, vice-président de la Société, 9, rue Michelet, à Paris.
 GAL, professeur à l'École polytechnique, 3, rue du Sommerard, à Paris.
 GENÈS, 10, rue Saint-Sulpice.
 GILLET (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).
 GIRARD (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 2, rue Monge.
 GORGEU (Alex.), 11, rue Guénégaud, à Paris.
 GRISON (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques.
 GRAMONT (A. DE), licencié ès sciences physiques, au Vignat, à Pau, (Basses-Pyrénées) et 55, rue des Mathurins, à Paris.
 GROSEKINTZ (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
 GROVES (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E.
 GUERLAIN (Aimé), 15, rue de la Paix, à Paris.
 GUERLAIN (Gabriel), 13, rue Legendre, à Paris.
 GUIGNET, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 36, rue du Cherche-Midi.
 GUILLAUMET, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
 HANRIOT (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine, secrétaire général de la Société, 4, rue Monsieur-le-Prince.
 HARDY (Dr), 90, rue de Rennes.
 HENRY, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
 JAYNE, 931, North Broad Street, à Philadelphia (U. S. A.)
 JUNGFLEISCH (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, membre du Conseil, 33, rue des Écoles.
 LALANDE (F. DE), 20, rue Desbordes-Valmore.
 LAUTH (Ch.), administ. de la manufacture de Sèvres, 36, rue d'Assas.
 LE BEL (Achille), membre non résidant du conseil de la Société, à Pechelbronn, par Soultz-sous-Forêt (Alsace).
 LECOQ DE BOISBAUDRAN, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente) et 36, rue de Prony, à Paris.
 LIEBEN (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
 MACKINTOSH (James B.), Lehigh University south Bethlehem Pa U. S. A.
 MARGUERITE, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, à Paris.
 MARUMÉ, 91, avenue de Villiers.
 MICÉ, recteur de l'Académie de Besançon.
 MONTRABECH (Louis de), par Lomignen (Aude).
 MORLEY (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.
 MURRAY, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres.
 MULLINE (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
 NORTON (D. Thomas), laboratoire chimique à University of Cincinnati Ohio (U. S. A.)
 OSMOND, 49, Boulevard Richard-Lenoir.

4 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MM. PARST (Albert), 9, rue de Pontoise.

PETIT (A.), trésorier de la Société, 8, rue Favart.

PORTER DE WILDE (DE), 1, boulevard Lousbergs, à Gand (Belgique).

RÉMONT (Albert), 189, boulevard Pereire, à Paris.

RIGOUT (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel.

RIßLER (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 35, rue de Rome.

ROUSSILLE, 40, rue Truffaut, à Paris.

SABATIER (Paul), professeur à la Faculté des sciences, 12, rue Saint-Rome, à Toulouse.

SALET (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, membre du Conseil de la Société, 120, boulevard Saint-Germain.

SCHREURER-KESTNER, sénateur, 57, rue de Babylone.

TUTSCHEW, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).

VEE, 24, rue Vieille-du-Temple, à Paris.

VIGIER (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, à Paris.

VILLIERS (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, à Paris.

WALTER (Dr Elwyn), Mines Columbia-College (New York).

WILLM (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, membre du conseil de la Société, 82, boulevard Montparnasse, à Paris.

WILTON (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDANTS

MM. ADAM (Paul), archiviste de la Société, 7, rue de Bréa.

ADET (Constant), 48, rue de Douai, Paris.

ALARD (Eugène), 84, boulevard du Port-Royal, Paris.

ALLAIN LECANU, 36, quai de Béthune.

ARNAUD, aide naturaliste au Muséum, 57, rue Cuvier, à Paris.

AUBIN, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers, 4, rue du Bouloir.

BAILHACHE, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).

BAROTTE, préparateur à l'École supérieure de Pharmacie.

BARRUEL (Paul), industriel, 70, rue Allerey, Vaugirard.

BARRUEL (Paul Numa) fils, 70, rue Allerey, Paris-Vaugirard.

BECCHI (Guido DE), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles.

BÉHAL, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boulevard Ney, à Paris.

BÉMONT (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine.

BÉRARD (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne.

BIDET, 54, rue Lhomond.

BIGOT, 2, boulevard Edgard-Quinet, Paris.

- MM. BILLAULT, 22, rue de la Sorbonne.
BISHOP, 30, rue Georges Sand.
BLOCH (Albert), 21, rue de Trévise, à Paris.
BOISSIEU (Pierre de), 68, boulevard Saint-Germain, à Paris.
BOUCHERON (H.), ingénieur, professeur à l'École centrale, 99, quai d'Orsay.
BOUILHET, 56, rue de Bondy.
BOURGEOIS (Léon), répétiteur à l'École polytechnique, 23, quai de la Tournelle, Paris.
BOUVEAULT, 63, rue Claude-Bernard, Paris.
BOYMOND, pharmacien, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
BRÉAL (Émile), 25, rue de la Collégiale.
BRUNEAU (Brice), 29, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
BRUNET, 14, rue Mayet.
BURCKER (E.), hôpital du Dey, à Alger (Algérie).
CAHOURS (A.), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.
CARLET, 14, rue Mosnier.
CARNOT, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel.
CASTHELAZ (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.
CAUSSE, 3, impasse Nicole, Paris.
CHABRIÉ (Pierre-Camille), préparateur à la Faculté de médecine, 6, rue de l'École-de-Médecine.
CHAPOTEAU, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly.
CHAPPUIS (J.), professeur à l'École centrale.
CHATEAU (Léon), ingénieur à la Compagnie Parisienne, 19, rue Bleue.
CHAUTARD (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres (Paris-Vaugirard).
CHENEL (Louis), 93, quai de Valmy, Paris.
CHRISTOFLE, 56, rue de Bondy.
CIRIER, ingénieur chimiste, 30, rue du Bac, Paris.
CLAUDON (Edouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard d'Enfer, Paris.
CLERMONT (Ph. de), membre du Conseil de la Société, 8, boulevard Saint-Michel.
COLSON (Albert), répétiteur à l'École polytechnique, 74, rue Madame.
COMBES (Alphonse), licencié des sciences physiques, 5, rue Vavin.
COMBES (Charles), 5, rue Vavin, Paris.
COMMERLIN, 140, boulevard Péreire, à Paris.
COUTURIER (François), 82, rue de Rennes, Paris.
COUSIN (Paul), 83, rue Malesherbes.
CUAU, 83, boulevard de Courcelles.
DAVANNE, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.
DEBRAY, membre de l'Institut, 16, rue Vauquelin.
DECAUX, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.
DEFRESNE (Théodore), pharmacien, 56, rue de la Verrerie.
DEHÉRAIN, 1, rue d'Argenson.
DELACHANAL, 13, rue de Poissy.
DELATTRE (Charles), 18, rue Visconti.
DELAURIER, électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
DEPOULLY (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.

- MM. DESTREM, maître de conférences, à Montpellier, 37, boulevard Henri IV.
 DEVILLARS,
 DIDIER, 45, rue d'Ulm.
 DIETZ (Henri), 27, rue de Sévigné, Paris.
 DIRWELL, 18, rue du Val-de-Grâce, à Paris.
 DORANGE, 10, rue de la Michodière.
 DROUIN (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
 DUMÉE, pharmacien, vis-à-vis la cathédrale, à Meaux (Seine-et-Marne).
 DUNOD, 49, quai des Grands-Augustins.
 DURASSIER, inspecteur de la division des combustibles de la Compagnie P.-L.-M., 24, avenue Wagram.
 EICHTHAL (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
 EHRMANN (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis.
 ETARD (A.), répétiteur à l'Ecole polytechnique, 47, rue Claude-Bernard, à Paris.
 EXPERT-BESANCON, manufacturier, 197, rue du Château-des-Rentiers.
 FABRE (Ch.), 5, rue de Babylone, Paris.
 FAMEL (Pierre), chimiste au Laboratoire municipal, 86, rue de la Réunion.
 FAURE, pharmacien, 32, rue Saint-Roch.
 FERNBACH (Aug.), 54, rue Labruyère.
 FÉVRE (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, Puteaux.
 FIÉVET (Gustave), 53, rue Réaumur.
 FOULIERON, ingénieur civil, 113, boulevard Voltaire, Paris.
 FREMY, membre de l'Institut, 33, rue Cuvier.
 FROMMEL, chimiste à Buenos-Ayres.
 FUMOUZE (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis.
 GAUTIER (Arn.), membre de l'Académie de médecine, membre du Conseil de la Société, 140, boulevard d'Enfer (Quartier Stanislas).
 GAUTIER (Henri), 19, rue de Lourmel.
 GERBER, 60 bis, rue Boursault.
 GERARD (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
 GIRAUD, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
 GODEFROY (l'abbé), 175, rue de Vaugirard.
 GONIN-DUCHAPT, 96, rue du Faubourg-Saint-Martin.
 GOSSIN (E.), chimiste-essayeur du commerce, 17, villa du Bel-Air, Paris.
 GRANDEAU, 155, boulevard Saint-Germain.
 GRAWITZ (Sam.), 19, boulevard de Neugent, à Fontenay-sous-Bois.
 GREDER (Léon), 50, rue de Rome, à Paris.
 GRIMAUD (Ed.), professeur à l'Ecole polytechnique et à l'Institut agronomique, membre du Conseil de la Société, 122, boulevard Montparnasse.
 GRINER (Georges), licencié ès sciences.
 GUNDELACH (Ch.), 37, rue de Paris, Asnières (Seine).
 HAUTEFEUILLE, professeur à la Sorbonne, 5, rue Michelet.
 HERARD (Ferdinand), 6, rue d'Assas, à Paris.
 HERRAN, 27, rue Descamps.
 HORSIN-DÉON (Paul), 12, rue Tournesfort.
 HOUDART, négociant en vins, 7, avenue de la République, à Paris.
 HUBON, inspecteur au chemin de fer de l'Est, 82, rue de Rivoli.

- MM. HULOT (A.), 26, place Vendôme.
JANNETTAZ, maître de conférences à la Faculté des sciences, 9, rue Linné.
JAY (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
JEAN (Ferd.), 133, quai Valmy.
JOFFRE (Jules), 60, rue de Bondy.
JEFFROY, 37, boulevard Ornano, Paris.
JOLY, maître de conférences à la Faculté des sciences, 72, rue Claude-Bernard.
JOURDAIN, manufacturier, place Jeanne-d'Arc.
KÉCHLIN (Joseph), 25, rue Château-Landon.
LACHARTRE (Paul), pharmacien, 8, avenue Victoria, Paris.
LACROIX (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier.
LAFFONT, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin.
LAFON (Phil.), 6 bis, rue des Ecoles.
LAGO, préparateur de chimie à la Sorbonne, 10, impasse des Soupiraux, à Sèvres (Seine-et-Oise).
LAIRE (G. de), 92, rue Saint-Charles.
LAMBLING, 12, rue Flatters, Paris.
LANDRIN (Édouard), 9 bis, avenue Poirier, à Saint-Mandé.
LANGLAIS, 49, quai de Javel, à Paris.
LAURANS, ingénieur des mines, 7, place d'Italie, à Paris.
LANTIER (A.), 138, rue Lafayette.
LAUGIER (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 56, rue Jeanne-d'Arc.
LEBOITEUX, 32, boulevard de Courcelles, à Paris.
LE CHATELIER, professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs.
LEFEBVRE (Édouard), manufacturier, 13, rue de la Cerisaie.
LEFÈVRE, préparateur à l'École polytechnique, Paris.
LEMOÏE, pharmacien en chef à l'hôpital Necker, Paris.
LEMOINE, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas.
LESER (Georges), 16, rue Stanislas.
LHOTE, 223, rue du Faubourg-Saint-Honoré, square du Roule.
LIMOUSIN, pharmacien, 2, rue Blanche.
LINET (Léon), préparateur au Conservatoire des Arts-et-Métiers, 23, quai Saint-Michel, Paris.
LIVACHE, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain.
LODIN, ingénieur des mines, 42, rue de Grenelle, Paris.
LOIR (Ad.), 14, rue Vauquelin.
LORIN, 5, place des Vosges, à Paris.
LOUGUININE, 4, rue Mesnil.
LOVITON, chimiste au Ministère du commerce, 244, boulevard Saint-Germain, Paris.
LUNES (Victor de), 61, rue de Vaugirard.
MAGNIER DE LA SOURCE, 46, boulevard Jourdan.
MALLARD, ingénieur en chef des mines, professeur à l'École des mines 11, rue de Médicis.
MAQUENNE (Léon), préparateur au Muséum, membre du Conseil de la Société, 38, rue Truffault.
MARCOTTE (André), 6, rue Dumont-Durville.
MARIE (Auguste), 152, rue Saint-Jacques, Paris.

- MM. MASURE (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux.
MAX (A.), 31, rue des Petites-Écuries.
MERMET, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV.
MESLANS (Maurice), 63, rue du Cardinal-Lemoine, à Paris.
MEUNIER, 13 bis, rue Berthollet.
MILIUS (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.
MILLOT, vice-secrétaire de la Société, 72, rue de Seine.
MOISSAN (Henri), vice-président de la Société, 62, rue Claude-Bernard.
MOHLER, préparateur à la Sorbonne.
MORIN (Charles-Édouard), 5, rue Sainte-Beuve.
MORIN, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue Belle-chasse.
MOURGUES (Louis), 43, avenue des Gobelins, à Paris.
MUNTZ (Achille), vice-secrétaire de la Société, chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 4, rue de Condé, à Paris.
NANSOUTY (Max DE), secrétaire de la rédaction du *Génie civil*, 6, rue de la Chaussée-d'Antin.
NAUDIN, 33, avenue de la Motte-Piquet.
OGIER (Jules), membre du conseil de la Société, 6, rue de Beaune.
OLLIVIER, 90, rue de Rennes.
PADÉ, chimiste au Laboratoire municipal, 33, avenue des Gobelins, à Paris.
PARISSE, 49, rue Fontaine-au-Roi.
PASTEUR (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.
PATRY, 20, rue de Saint-Pétersbourg.
PATEIN, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, à Paris.
PELIGOT (Eugène), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies.
PHILIPPI, 100, rue de la Tour à Passy.
PIERRON (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures, 22, rue de Laguy, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
POMEY (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, à Paris.
PORTES, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine.
PRUNIER (Léon), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi.
RAYNAUD (Hip.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
RECOURA (A.), agrégé de l'Université, 18, rue de la Sorbonne, Paris.
RIBAN (J.), vice-président de la Société, 85, rue d'Assas.
RICHEL, 15, rue de l'Université.
RIGAULT, préparateur de chimie à la Société des sciences.
RIGOLET, 17, rue Lacépède.
RISLER (Jean), 38, rue de Clichy, Paris.
ROCQUES (Xavier), 52, rue Turbigo, à Paris.
ROMMIER (Alph.), 6, place Saint-Sulpice.
ROUSSEAU (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, à Paris.
ROUSSEAU (Paul), 17, rue Soufflot.
ROUX (A.), 51, rue de Dunkerque.
ROUX (Eugène), chimiste au laboratoire municipal, Paris.
SAINT-PIERRE (Octave), 33, boulevard Henri IV, à Paris.
SALLANDROUZE (Paul), préparateur au laboratoire de chimie de la Sorbonne, 65, place de la Mairie, à Levallois-Perret.
SALLERON, 24, rue Pavée-au-Maraais.

- MM. SANGLÉ-FERRIÈRE, chimiste au laboratoire municipal, Paris.
SANSON (J.), 24, rue Serpente.
SCHIRMER (Eugène), préparateur au lycée Janson de Sailly, Paris.
SCHLOSSING, à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay.
SCHNEIDER (Th.), professeur à l'École Monge, secrétaire de la Société, 40, rue du Four-Saint-Germain.
SCHOUWALOFF, 279, rue Saint-Honoré, Paris.
SCHUTZENBERGER, professeur au Collège de France, membre du conseil, 53, rue Claude-Bernard.
SENCIER (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures, 80, rue Miro-ménil.
SERRACIN (Georges), 11, rue du Pont, à Suresne.
SERRANT (Émile), chimiste, 12, rue Bassano, à Paris.
SERVAT (Francisque), 3, rue Casimir-Delavigne, à Paris.
SILVA (R.-D.), chef des travaux chimiques à l'École centrale, président de la Société, 26, rue de la Harpe.
SORET (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
SPIRAL (Léon), ingénieur-chimiste, 24, rue Béranger.
SPRENG (J. DE), 25, avenue de la Grande-Armée, à Paris.
TANRET (C.), 14, rue d'Alger, à Paris.
TERREIL, 11, rue Royer-Collard.
THENARD (Arnould), 6, place Saint-Sulpice.
THEYE, ingénieur, 121, boulevard Haussmann.
THIERRY (Maurice de), 85, rue de Rennes, à Paris.
TISSIER (Louis), 137, rue Mouffetard, Paris.
THOMAS (Charles), chimiste, 117, rue Vieille-du-Temple.
THOMAS (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel.
TIFFEREAU, 130, rue du Théâtre, à Grenelle.
TISSANDIER (Gaston), 19, avenue de l'Opéra.
TROOST, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte.
TROUETTE, 165, rue Saint-Antoine.
VANDENBROUCQUE (E.), chimiste au Laboratoire municipal, 16, rue Cail, Paris.
VARET, au laboratoire de chimie au Collège de France, 152, boulevard Montparnasse, Paris.
VERNEUIL (Aug.), membre du Conseil de la Société, 34, rue Dauphine.
VIEILLE (Paul), ingénieur des poudres, 2, boulevard Henri IV.
VIGIER (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle.
VINCENT (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain.
VLASTO, 44, rue des Écoles.
VOGT (G.), à la manufacture de Sèvres.
VOIRY (Edmond), à l'hôpital Cochin, 00, rue Thoullier, à Paris.
WEIL, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, à Paris.
WASSERMANN (M.), 17, rue Phalsbourg.
WEISSMANN (Eugène), 80, rue Taitbout, Paris.
WERNER (Eugène), 66, rue Monge.
WOLFF (Jules), 49, rue de Provence, à Paris.
WORMS DE ROMILLY, 22, rue Bergère.

MM. WURTZ (Fr.), 84, rue Rochechouart.
WYROUBOFF (G.), 18, rue Molitor, Auteuil.
YVON, pharmacien, 7, rue de la Feuillade.
ZALOCOSTAS, 7, rue Casimir-Delavigac.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

MM. AKESTOMDES (Théagène), poste restante (Constantinople).
ALBIN FIGUIER, professeur à la faculté de médecine de Bordeaux, Gironde.
ALEXEYEFF, professeur à l'Université de Kiew (Russie).
ALLARY (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, 10, place d'Auvergne, à Brest.
AMORINI (D') (Francisco Jose), pharmacien, Foz-do-Douro, à Porto (Portugal).
ANDOUARD, professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes.
ARNEVILLE (H. D'), à Arguel, par Besançon (Doubs).
ARTH, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy.
ASSELIN, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
ATANACESCO, licencié ès sciences.
AUSTEN (P. Townsend), Box, 130, Rutgers-College, New Brunswick (New Jersey, États-Unis).
AUSTIN (Amory), 55, Killy street, Boston (États-Unis).
BARBIER, professeur à la Faculté des sciences de Lyon.
BARRÉ, fabricant de produits chimiques, à Paimpont, par Plélan (Ille-et-Vilaine).
BARRAL, professeur à la Faculté des sciences, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
BAYNE, Military-College, Kingston Ontario (Canada).
BÉCHAMP, professeur à la Faculté de médecine libre de Lille, 8, rue Beauharnais, à Lille (Nord).
BENJAMIN (Marcus), 43 east, 67 street, New York (États-Unis).
BIOSCA (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane.
BLANDIN, pharmacien, à Sens (Yonne).
BLAREZ, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux.
BLAS, professeur de chimie à l'Université de Louvain (Belgique).
BOLTON (Carrington), Trinity-College, Hartford, Connecticut (États-Unis).
BOMBICI, professeur à Bologne (Italie).
BONDONNEAU, 60, rue du Vivier, à Aubervilliers.
BOURCART (Robert), à la Boissière, près Genève (Suisse).
BOURGEOIS (Alfred), 11, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
BOUSSINGAULT (Jos.), 11, quai Conti, hôtel des Monnaies, à Paris.
BOURGEOIS (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
BOUVIER (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, 48, rue Centrale, à Lyon (Rhône).

- MM. BRIGONNET père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis.
 BRUCKNER, à Thann (Alsace).
 BRUYLANTS (G.), chargé de cours à la Faculté de Louvain (Belgique).
 BUCHANAN, 10, Moray place, à Edimbourg (Ecosse).
 BUISSON, chef des travaux de chimie à la Faculté des sciences de Lille.
 BUISSON, chimiste, à Évreux.
 BURCKER (E.), hôpital du Dey, à Alger.
 CALDERON, au laboratoire d'analyses, 14, rose de Carreta, à Madrid (Espagne).
 CAMPANI (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).
 CANNICIANO, professeur à l'Université de Rome (Italie).
 CAPDEVILLE, pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
 CASTHELAZ (Charles), poterie de Belbeuf, près Reusa.
 CAZENÈVE (D^r Paul), à la Faculté de médecine, 1, place des Squares, à Lyon.
 CHANDLER (W.-H.), Bethlehem, Pennsylvanie (États-Unis).
 CHESNAIS, industriel, 30, rue Tanger, à Rouen.
 CHOLLET (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes.
 CHERNIKOFF (Serge), fabrique de M. Timophée Morosoff à Oekho-Zuevo, chemin de fer de Nyni-Novgorod (Russie).
 CLÈVE (P.-T.) professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
 COLOMBO, licencié en sciences, 2, rue Mirbel.
 CONRAD, ing^r chimiste, 23, Well Street Well close Square à London C. (England).
 CORRON, 27, rue Godefroy, à Lyon.
 COSSA (Alph.), professeur à l'École d'application pour les ingénieurs, Palais de Valentino à Turin.
 COTTON, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon.
 COURTOIS, professeur de physique et de chimie, 47, rue Bara Curgheem (Bruxelles).
 CRAFTS (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 76, avenue du Trocadéro, à Paris.
 DAVENPORT (D^r Bennett), Medical sanitary chemist office and Laboratory, 161, Tremont Street, Boston (États-Unis).
 DAVID, teinturier à Arcueil-Cachan (Seine).
 DESGEUF, pharmacien à Sancoins (Cher).
 DE LACRE, préparateur à l'Université de Louvain, à Vilvorde (Belgique).
 DEMOLE (E.) École de chimie, à Genève.
 DÉPIÈRE (Joseph), chimiste, Laipa (Bohême).
 DESPOTILLY (Charles), 33, faubourg Poissonnière, à Paris.
 DESREMMES (A.), Chocolat Meztenango Guatemala (Amérique Centrale).
 DEBAILLY, à Grandpré (Ardennes).
 DOMERGUE, pharmacien en chef à l'Hôtel-Dieu, Marseille.
 DONT, 237, rue Paradis, à Marseille.
 DOREMUS (Ch.-A.), professeur, Cor Lexington ave and 23 street à New-York (États-Unis).
 DORGBRAY (Alf.), chimiste, 14, calle de la Princesa, à Barcelone (Espagne).
 DUVILLIER, professeur de chimie à l'École d'Alger (Algérie).
 EFFRONT (Jean), 18, rue Gay-Lussac, Paris.

- MM. EGRAZ (Pierre), chimiste à l'usine à gaz de Lyon (Vaise),
 ENGEL, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier, membre
 non résidant du Conseil de la Société.
 ESTACIO, 60, 61, Praco P. Pedro à Lisbonne (Portugal).
 FERREIRA DA SILVA, professeur à l'École polytechnique de Porto (Por-
 tugal).
 FERREIRA DOS SANTOS, agrégé à la Faculté de médecine, 2, rue Bauda-
 lario, à Rio de Janeiro.
 FIGUIER (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux
 (Gironde).
 FLETSCHER (Joseph), 13, Ushers Island, à Dublin (Irlande).
 FORCRAND (DE), maître de conférences à la Faculté des Sciences de Caen
 (Calvados).
 FOUBERT (R.), pharmacien chimiste à Laval.
 FRANCHIMONT, professeur à l'Université, Rapenburg, 112, à Leiden
 (Pays-Bas).
 FRENCH SMITH, P. O. Box 3126, à Boston.
 FRUTIGER (Georges), chimiste, 6, Petite-Boissière, à Genève.
 GALL (Henri), usine Schlumberger et Cerckel, à Villers-par-Hermes (Oise).
 GAUTIER (Dr L.), à Melle (Deux-Sèvres).
 GAUL propriétaire, à Arcueil-Cachan (Seine).
 GAYON (U.), professeur à la Faculté des Sciences, directeur de la Station
 agronomique, 56, rue de la Benange à la Bastide (Bordeaux).
 GEGER fils, à Gothenburg (Suède).
 GENTH, professeur à l'Université de Philadelphie.
 GEOVANI, professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).
 GIRARD (DE), 3, rue Rebuffy, à Montpellier.
 GIRAUD, chimiste à la manufacture de faïences de Longwy (Meurthe-et-
 Moselle).
 GLADISZ, chimiste, à Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).
 GLAIZOT, Aber Wrach (Finistère).
 GOLDSCHMIDT (Dr S.-A.), Colombie chemical Works, 66, Water street,
 51, Front street, à Brooklyn New York.
 GRAEBE, professeur à l'Université de Genève (Suisse).
 GREENE, M. D., 3225, Sansom Street, à Philadelphie.
 GRIFFITHS (Dr A.-B.), professeur de chimie à l'École des sciences, à
 Lincoln (Angleterre).
 GROLOUS (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
 GROS-RENAUD, à Déville, près Rouen.
 GUENEZ (Émile), 7, rue Duquemare, au Havre (Seine-Inférieure).
 GUIOT (Henri), chimiste au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).
 GUICHARD (P.), chimiste, 194, avenue Louis-Blanc, à Moutières-les-Amiens
 (Somme).
 GUNDELACH (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
 GUNTZ, 3, rue la Source, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 HAEFFELY, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
 HALLER, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie,
 Nancy.
 HAROLD (Follows), ingénieur chimiste à l'École technique de Manchester.
 HAVARD, pharmacien à Saint-Brice-en-Cogles (Ille-et-Vilaine).
 HELD, professeur au lycée de Nancy.

- MM. HENRIVAUX, directeur de la Manufacture de Saint-Gobain (Aisne).
HUGOUNENQ, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier.
HOFF (J.-H. van't), professeur de chimie, 61, Amstel, à Amsterdam (Hollande).
JACQUEMIN Fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy.
JEANMAIRE, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
JOLIN (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).
JOUBERT, pharmacien-chimiste, à Laval.
JOUISSE (Henri), d'Orléans, 90, rue d'Assas, à Paris.
JOUVAIN (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
KIENLEN, directeur de la Soudière de Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).
KœCHLIN (Camille), à Mulhouse (Alsace).
KœCHLIN (Horace), Maison Kœchlin-Baumgartner à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).
KœCHLIN (Juste), 15, rue des Champs-Élysées, à Mulhouse (Alsace).
KOPP (Ad.), 14, rue de l'Ail (Strasbourg).
KRAFFT (F.), professeur à l'Université de Bâle (Suisse).
KRAUSE (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker-Zeitung*, à Cöthen.
KRUESS (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.
LADENBURG, recteur de l'Université de Kiel.
LALLEMAND, à Saint-Michel-sur-Meurthe (Vosges).
LAVIEVILLE, professeur au lycée de Nancy.
LEBEUF (L.), 26, route de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
LECRENIER (Adolphe), à Huy (Belgique).
LÉGER (E.), pharmacien à Brunoy (Seine-et-Oise).
LEPERCQ (Gaston), 104, rue Solferino, à Lille.
LEPRINCE (Maurice), pharmacien, à Bourges.
LESCŒUR, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs.
LENDWAY BERNATH, chef des travaux chimiques à la faculté de médecine de Bucharest.
LEVALLOIS (Albert), directeur de la station agronomique de Nice.
LIROSSIER, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon.
LOBRY DE BRUYN (C.-A.), docteur ès sciences, laboratoire de chimie à Leyde (Hollande).
LOUISE, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
LORENZ (Daniel) ingénieur chimiste, 1123, Citron street à Philadelphie.
LUGAN (Georges), pharmacien à Orbec.
MACTEAR, chimiste, à Glasgow (Écosse).
MALBOS (Aimé), 5, rue Montparnasse, Paris.
MALLET (Dr J.-W.), University of Virginia Albemarle Co. Virginia (U. S. N. A.).
MARGOTTET, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
MARNAS, 12, quai des Brotteaux, à Lyon.
MARSAULT, pharmacien, à B'ois.
MARTINON, 3, rue Suchet, à Lyon (Rhône).
MEULEN (Van der), docteur ès sciences, Hollande.
MICHAEL (Arthur), 14, Chestnut Street à Boston (États-Unis).
MOTT (Henry-A. junr), chimiste, 105, Water-Street, à New-York.

- MM. MULLER (Paul), docteur en médecine, à Eggenheim (Alsace).
 MULLER, D^r des sciences à Croix (Nord).
 MUSCULUS, pharmacien en chef des hospices civils de Strasbourg, membre non résident du Conseil de la Société.
 NANTIER (Adrien), directeur de la station agronomique, à Amiens.
 NELSON (W.-Perry), Auburn Street, Cincinnati (États-Unis).
 NILSON (D^r F.-L.), à Stockholm (Suède).
 NIMIER (Edouard), professeur de physique au lycée de Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord).
 NORTON (Lewis), Institute of Technology à Boston (États-Unis).
 ONCHENET DE CONINCK (William), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier.
 ORDONNEAU, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac.
 PALMER (Thomas), 22, North Front Street, à Philadelphia.
 PARMENTIER, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.
 PERRUSSEL (Michel), chez MM. Monnet et Cie, à la Plaine, près Genève (Suisse).
 PÉROT, ancien élève de l'École polytechnique, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 PERRI (Léon), professeur de chimie à l'Institut technique, à Ravenne (Italie).
 PESIER, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
 PETER, chimiste, rue du Marché, à Saint-Étienne.
 PETERS, 46, rue du Pont-d'Isle, à Liège (Belgique).
 PHILLIPS (E.), Wokingham Street Road London.
 PLIMPTON (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, à Londres.
 POTTIER (Charles), rédacteur du *Moniteur des produits chimiques*, 17, rue Saint-Gilles, à Paris.
 PROCT (Eug.), 36, rue Mathieu-Laensberg, à Liège (Belgique).
 PRUD'HOMME (Maurice), maison Prochoroff frères, aux Trois-Montagnes à Moscou.
 QUANTIN, préparateur à l'École de Grignon (Seine-et-Oise).
 QUESSAUD, 86, Grande rue, à Nogent-sur-Marne.
 RAOULT, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
 RAULLIN, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 REBOUL (E.), doyen de la Faculté des sciences de Marseille, 39, allée de Meilhan.
 RENARD (Ch.), 25, allée de Meilhan, à Marseille.
 RENARD, 41, rue Claude-Bernard.
 RENARD, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
 REVERDIN, 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 RICCIARDI (Edouardo), professeur à l'Institut royal de Catane.
 RICHARD (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
 RINDELL (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
 ROSCA (Placide), 14, calle de Galliano, à la Havane.
 ROSENSTIEL (Aug.), 114, route de Saint-Lou, à Enghien.
 ROSET (Henri), pharmacien, à Eutamie-en-Picardie (Oise-et-Villaine).

- MM. ROUSSEL (Émile), rue de l'Époule, 144, à Roubaix (Nord).
 ROUX (Eugène), chimiste des Arts et Manufactures, 38, cours du Midi
 Lyon.
 ROUX (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon
 (Rhône).
 RUPP (W^m), chimiste, 961, third avenue, à New-York (États-Unis).
 SAEGUI, ingénieur civil, 27, rue des Bernardins.
 SARASIN (Ed.), 16, rue des Granges, à Genève.
 SCHEURER (André), au Logelbach, pres Colmar.
 SCHLAGDENHAUFFEN, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33,
 faubourg des Trois-Maisons, à Nancy.
 SCHÖEN, chimiste, à Heidenheim (Wurtemberg).
 SCHUCHARDT (Th.), fabricant de produits chimiques, à Gœrlitz, Allemagne.
 SCHULTEN (DE), 3, rue Casimir-Delavigne.
 SESTINI (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).
 SIMON (Eugène), pharmacien, faubourg de France, à Belfort.
 SIRAND, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble.
 SMITH (Dr E.-F.), Wittenberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).
 SPRING (Walthère), 1, rue Paul Devaux, Liège (Belgique).
 STORCK (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à
 Prague (Bohême).
 TIEMANN (Ferd.), Georgenstrasse, 35, N. W., Berlin.
 TRABUIS, pharmacien en chef de l'asile de Perray (Vaucluse), Epinay-sur-
 Brie (Seine-et-Oise).
 THIBAUT, docteur-médecin, chef des travaux chimiques de la Faculté,
 Lille (Nord).
 THOMAS (B.) Evans, au laboratoire de chimie de l'Université d'Erlangen.
 TOLLENS (Bernh.), professeur à l'Université de Göttingen.
 TOMMASI (Donato), 13, rue Daru, Paris.
 TONARELLI, censeur au lycée de Périgueux.
 TONNELÉ (Théodore), chimiste, 48, East, 68th Street, à New-York.
 TRILLAT, 5-11, Sonnenstrasse, à Munich (Bavière).
 TRUCHOT, directeur de la station agronomique du Centre, 4, barrière
 d'Issoire, Clermont-Ferrand.
 TURPIN, société de Panclastite, 56, rue de la Victoire.
 VARENNE (Eug.), 53, rue de Paris, à Pantin (Seine).
 VAUDIN (Lucien), pharmacien à Fécamp.
 VELTEN, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille.
 VERCURYSSE (Jules), 2, boulevard Lousberg à Gand.
 VERNON (Antonin), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
 VIARD (Georges), professeur agrégé de physique au Lycée, 14, rue du
 Téméraire, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 VIGNON (Léo), 4, rue Sala, à Lyon.
 VIVIER, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Mo-
 selle).
 WENDA, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie.
 WILDE (P. DE), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Marcellis,
 à Ixelles-Belgique.
 WILLEY (Thomas), Chemist Girard Collège Consultory and Analycal
 - (Philadelphie).
 WINDHAM (Duncan), 5, Magdalen Oxford University Museum (Oxford).

16 **BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.**

MM. WINSSINGER (Camillo), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles.

WIOGOROWSKI, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie.

WITTHAUS, 830, Main street, à New York (États-Unis).

ZABOUDSKI (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à S^t-Pétersbourg.

ZARIFOPOL, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).

ZUBER (Eugène), à Rixheim, par Mulhouse (Alsace).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 JUIN 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre non résidant :

M. MONNET, à la Plaine, près Genève.

Sont présentés pour devenir membres résidants :

M. DORANGE, présenté par MM. SCHUTZENBERGER et BIDET.

M. LOCHERT, 7, rue de Tournon, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. le Président annonce la mort de M. DANIEL KLEIN, et rappelle en quelques mots les travaux de ce savant et sa participation aux travaux de la Société.

M. MAQUENNE décrit quelques nouveaux dérivés de l'inosite, et notamment ses éthers acétique et benzoïque. Ces composés renferment 6 molécules d'acide, ce qui montre que l'inosite est, comme on l'avait prévu, un alcool hexatomique. L'auteur signale, en passant, l'avantage que présente l'emploi du chlorure de zinc dans la préparation des éthers à acides organiques.

Examinant ensuite les propriétés de la nitro-inosite, M. Maquenne fait voir que cette substance se comporte, dans toutes ses réactions, comme un éther proprement dit : d'où il résulte que l'inosite n'est pas un phénol ; il présente un dérivé tétrabenzoïque de la tétraoxyquinone qui achève de démontrer l'exactitude de la formule adoptée par Nietzki pour ce corps ; enfin il montre que l'hexachlorure de benzine ne doit pas être identique à l'hexachlor-

hydrine non encore isolée de l'inosite et conclut à la non-symétrie de la molécule des deux hexachlorures de benzine connus.

M. ARNAUD signale, à propos d'un mémoire de M. Reinitzer qui n'a pu obtenir la carotine, que le procédé employé par cet auteur devait le conduire à un insuccès. La carotine, extrêmement altérable, est détruite par l'ébullition avec la potasse alcoolique.

M. ARNAUD indique des analyses de la carotine $C^{26}H^{38}$ et de son dérivé iodé $C^{26}H^{38}I^2$, obtenu directement par addition d'iode à une solution benzénique de carotine. En terminant, il signale la présence de ce composé dans les feuilles de tous les végétaux, où il est mélangé à de la chlorophylle; il a pu le doser en employant la méthode colorimétrique.

M. GAUTIER indique qu'il a retiré, il y a quelques années, de feuilles rouges de la vigne, une matière colorante rouge, mais qui était oxygénée.

M. Gautier présente ensuite son *Cours de chimie* dont il offre un exemplaire à la Société; il indique l'ordre qu'il y a suivi et les points dont il a fait une étude plus approfondie.

M. FRIEDEL présente une note de M. ISTRATI sur l'action de l'acide sulfurique sur les éthylbenzines chlorées.

M. BÉHAL, dans l'hydratation du diallyle par l'acide sulfurique, a trouvé, comme Jekyll, qu'il se formait l'anhydride d'un glycol (pseudoxyde d'hexylène de Wurtz), ainsi que des acides sulfoconjugués du diallyle. Le pseudoxyde d'hexylène ne réduit pas l'oxyde d'argent ammoniacal, ne s'unit ni avec le bisulfite de sodium ni avec l'hydroxylamine, et se polymérise sous l'influence du perchlorure de phosphore. Il absorbe le brome, sans donner de composé facile à isoler. Les alcalis détruisent ce bromure en donnant du dibromure d'hexylène et une substance neutre, probablement aldéhydique. Le pseudoxyde d'hexylène en solution aqueuse ne précipite pas le chlorure de magnésium à 150° , et ne s'unit pas avec l'eau pour régénérer le glycol, propriétés constatées pour tous les oxydes analogues. M. Béhal explique ces anomalies en considérant que les deux oxhydryles de ce glycol sont dans la position γ éminemment propre à fournir des anhydrides stables, ainsi que le montre l'étude des anhydrides phtalique et succinique, des lactones, etc.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 94. — Action de la triéthylamine sur l'acide α -bromobutyrique; par M. E. DUVILLIER.

I. — En ajoutant de l'acide α -bromobutyrique (1 mol.) à une solution aqueuse, aussi concentrée que possible, de triéthylamine (2 à 3 mol.), il se produit un léger échauffement; mais l'on n'observe pas le bruit strident que produit l'acide α -bromobutyrique tombant dans une solution aqueuse de monoéthylamine.

Il se forme deux couches. La couche supérieure est formée par la triéthylamine en excès.

En abandonnant ce mélange à lui-même, on observe, après refroidissement, la formation d'une abondante cristallisation de bromhydrate de triéthylamine. (Ce sel, traité par la soude, fournit immédiatement une couche de triéthylamine surnageante.)

Pour terminer la réaction, on chauffe au réfrigérant à reflux, puis l'on distille pour chasser l'excès de triéthylamine. Par le refroidissement, le tout se prend en une masse formée d'aiguilles entrelacées de bromhydrate de triéthylamine. On traite par une solution de baryte en excès, et l'on distille pour recueillir la triéthylamine; puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique; on traite par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique; on enlève l'excès d'argent par l'acide sulfhydrique, et l'on concentre.

On obtient un liquide sirupeux très acide, qu'on agite avec de l'éther. Il se forme deux couches.

La couche éthérée laisse, après distillation de l'éther, un produit sirupeux qui, neutralisé par la baryte, fournit un sel de baryte presque insoluble dans l'alcool, ayant la composition de l'oxybutyrate de baryum, comme l'indique l'analyse de ce sel.

	Calculé.	Trouvé.
Ba	39.99	39.75

De plus, ce sel de baryum, traité par le sulfate de zinc, fournit un sel de zinc qui se dépose en petits mamelons; il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 110°.

	Calculé.	Trouvé.
2. H ² O	11.75	11.55

4 MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

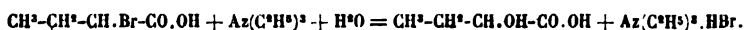
Ce sel est presque insoluble dans l'alcool. Soumis à l'analyse après dessiccation à 110°, il répond parfaitement à la composition de l'oxybutyrate de zinc.

	Calculé.	Trouvé.
C ^a	35.40	31.89
H ¹¹	5.16	5.23
Zn.....	24.04	23.82
O ³	35.40	•
	100.00	

Le liquide aqueux, d'où l'on a extrait l'acide α -oxybutyrique par l'éther, est encore très acide; on le concentre. Réduit à un petit volume, il constitue un liquide sirupeux. Celui-ci, additionné d'alcool, d'éther et de chlorure de platine, ne fournit pas de précipité. Il ne s'était donc pas formé de bétaine.

Après avoir chassé l'alcool et l'éther, précipité le platine par l'hydrogène sulfuré, neutralisé par la baryte, traité par le sulfate de zinc, séparé le sulfate de baryte, concentré et repris par l'alcool, on obtient encore une petite quantité d'oxybutyrate de zinc.

L'action de la triéthylamine sur l'acide α -bromobutyrique, en présence de l'eau, ne fournit donc pas de bétaine, comme on aurait pu le croire, mais fournit surtout de l'acide α -oxybutyrique. Cette action de la triéthylamine sur l'acide α -oxybutyrique est donc semblable à celle de la potasse, de la baryte ou de l'oxyde d'argent sur cet acide en présence de l'eau. Elle se fait d'après l'équation suivante :



Il restait à voir si la triéthylamine sèche se comporterait de même en agissant sur l'acide α -bromobutyrique; c'est ce que j'ai entrepris de rechercher.

II. — En ajoutant de l'acide α -bromobutyrique (1 mol.) à de la triéthylamine bien desséchée (2 à 3 mol.), c'est-à-dire à un excès de cette base, on observe un léger échauffement et la formation de deux couches. La couche supérieure est formée par la triéthylamine en excès, et la couche inférieure ne tarde pas à se prendre en une masse pâteuse formée de fines aiguilles. Pour terminer la réaction, on chauffe à 100°, douze heures, en vase clos. Après refroidissement, la triéthylamine qui n'a pas réagi surmonte une masse solide qui se dissout lentement dans l'eau, à cause d'une petite quantité de matière résineuse qui a pris naissance.

On traite par un excès de baryte, comme dans le cas de l'action de la triéthylamine humide sur l'acide α -bromobutyrique. Après

avoir chassé la triéthylamine et précipité exactement la baryte par l'acide sulfurique, on distille. Il passe à la distillation un liquide acide qu'on neutralise par le baryum ; le sel ainsi obtenu renferme 44,39 0/0 de Ba. Le butyrate de baryum contient 44,05 0/0 de Ba, et le crotonate de baryum 44,34 0/0 de Ba.

Le sel de baryum est transformé en sel de sodium à l'aide du sulfate de sodium, et l'acide mis en liberté à l'aide de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un acide qui se concrète légèrement dans un mélange réfrigérant et dont le point d'ébullition ne dépasse pas 162°. Cet acide n'est donc pas de l'acide crotonique, mais de l'acide butyrique ; cependant il doit renfermer une petite quantité d'acide crotonique, car, par addition de brome à cet acide, il se produit une légère élévation de température.

Quoi qu'il en soit, dans l'action de l'acide α -bromobutyrique sur la triéthylamine sèche, il ne se produit qu'une très petite quantité d'acide volatil, d'autant plus qu'on ne doit pas oublier que l'acide bromobutyrique renferme toujours un peu d'acide butyrique.

Le produit non distillé, d'où l'on a séparé l'acide volatil, est traité par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique qu'il contient, puis par l'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès d'argent, et concentré.

On obtient un produit acide, sirupeux, qu'on traite par l'éther. Il se forme deux couches.

L'éther enlève de l'acide α -oxybutyrique qui a été caractérisé par son sel de baryum et son sel de zinc ; l'acide α -oxybutyrique est le produit principal de la réaction.

Enfin, le liquide aqueux, d'où l'acide α -oxybutyrique a été extrait par l'éther, est concentré. On obtient un liquide sirupeux, acide. Celui-ci, par addition d'alcool, d'éther et de chlorure de platine, fournit un précipité de chloroplatinate pesant environ 1 gramme (on avait mis en réaction 100 grammes d'acide bromobutyrique) ; ce chloroplatinate, repris par l'eau, cristallise en octaèdres. Il a fourni à l'analyse 29,60 0/0 de Pt ; le chloroplatinate de tétraéthylammonium renferme 29,45 0/0 de Pt.

Le liquide éthéro-alcoolique, d'où s'est effectuée la précipitation du chloroplatinate, est évaporé. Après précipitation du platine par l'hydrogène sulfuré, neutralisation par la baryte et addition de sulfate de zinc, il fournit encore une petite quantité d'oxybutyrate de zinc.

L'action de la triéthylamine sèche sur l'acide α -bromobutyrique est donc presque en tout point semblable à l'action de la triéthylamine humide sur le même acide. Dans les deux cas, le produit

principal de la réaction est l'acide α -oxybutyrique, et il ne se forme pas de bétaine ; mais, dans le cas de la triéthylamine sèche, il se forme une trace d'hydrate de tétraéthylammonium, et sans doute aussi une trace d'acide crotonique. Le rendement en acide oxybutyrique est bon, car 100 grammes d'acide bromobutyrique fournissent environ 70 grammes d'oxybutyrate de baryum pur.

N° 95. — Sur les alcaloïdes bactériens et physiologiques : ptomaïnes et leucomaiïnes ; par M. Armand GAUTIER (1).

A. — ALCALOÏDES BACTÉRIENS OU PTOMAÏNES.

Historique. — Les bases organiques dérivées des matières animales, et spécialement celles d'origine putréfactive, avaient été entrevues par différents auteurs avant les recherches de F. Selmi et les miennes ; mais les travaux publiés sur cette question faisaient si peu autorité, que, jusqu'à 1872, toute substance alcaloïdique toxique extraite par les méthodes classiques au cours d'une expertise médico-légale était réputée avoir été introduite criminellement pendant la vie. Nul ne saura ce que cette fausse doctrine a fait de victimes.

Un parti pris théorique subjuguait les esprits. De même qu'au commencement du siècle, les premiers alcaloïdes entrevus par Fourcroy et Berthollet, extraits des végétaux par Derosne, Seguin, Sertuerner, Vauquelin, passèrent, pendant plus de quinze années, pour être des produits fabriqués par les réactifs aux dépens des matières végétales qui ne pouvaient être, croyait-on, que neutres ou acides, de même les premières observations d'alcaloïdes formés aux dépens des matières animales au cours de la vie normale ou sous l'influence des fermentations bactériennes, parurent paradoxales. Seules, les plantes étaient en droit de fabriquer des alcaloïdes ; ainsi le voulait la nouvelle théorie, un demi-siècle à peine après l'abandon de l'hypothèse contraire, objectée en 1795 à Fourcroy, lorsqu'il déplaçait la quinine de la macération de quinquina ; à Vauquelin, lorsqu'il isolait la nicotine, et à Seguin, qui entrevoyait la morphine en 1804.

Il est vrai que les premières observations contraires à l'hypothèse gratuite que les végétaux seuls donnaient des alcaloïdes avaient été incomplètes et fort obscures. En 1822, Gaspard et Stick observaient la vénérosité des extraits cadavériques. Longtemps après, en 1856, le physiologiste danois Panum montrait

(1) Voir sur le même sujet le Mémoire publié en 1886 dans le *Bulletin de l'Académie de médecine de Paris*, où l'on trouvera des détails physiologiques.

que les matières putrides contiennent un poison très actif, dont il nie d'ailleurs la nature alcaloïdique. De nombreux auteurs allemands reprirent le travail de Panum, et admirent avec lui que le poison putride est un produit de nature albuminoïde en train de se décomposer, apte à transmettre le mouvement de destruction qui l'anime aux tissus vivants. C'était la théorie des ferments de Liebig qui régna jusqu'à Pasteur.

En 1868, Bergmann et Schmiedeberg parvinrent à extraire de la levure de bière putréfiée une substance azotée cristallisable, qu'ils nommèrent *sepsine*. Dupré et Bence Jones prétendirent, sans preuves suffisantes ni analyses, avoir extrait des tissus de l'homme et des animaux un alcaloïde, qu'ils nommèrent *chinoïdine animale*. Ils se fondaient surtout sur la fluorescence des extraits qui rappelait celle des sels acides de quinine. En 1869, Zuelzer et Sonnenschein annonçaient avoir retiré de la chair putréfiée un alcaloïde, qu'ils comparèrent à l'atropine, mais dont ils ne fixèrent la nature que par quelques déterminations qualitatives. Plus tard, Marquardt, Hager, Liebermann et quelques autres signalèrent au cours d'expertises légales dans les organes d'individus non suspects d'empoisonnement, des substances alcaloïdiques qu'ils crurent être de la caprylamine, de l'amylamine, de la conine, etc. Ces diverses observations, toutes qualitatives, souvent contradictoires, qu'on n'avait pu répéter, furent discutées d'abord, puis oubliées, niées ou mises en doute.

On était un peu plus avancé au point de vue des bases qui peuvent exister normalement dans l'économie, mais on méconnaissait la nature alcaline de la plupart d'entre elles. La guanine, la xanthine, la sarcosine, la sérine, la créatine, étaient considérées comme des amides ou des nitriles; la créatinine elle-même, malgré son alcalinité, était déclarée par Liebig lui-même, ne point être une base, mais un vrai nitrile. La carnine avait bien été reconnue douée de propriétés basiques, mais l'on objectait qu'elle avait été préparée avec l'extrait de viande américain et pouvait bien n'être qu'un produit de destruction des matières albuminoïdes dû aux réactifs ou à la chaleur, de même que la névrine qu'en savait provenir de la décomposition de la lécithine par les réactifs.

Tel était l'état de nos connaissances sur ce sujet vers 1870, époque des premières observations qui nous amenèrent, Selmi et moi, à nous apercevoir de la formation des alcaloïdes putréfactifs.

En 1871, au cours de mes premières recherches sur les matières albuminoïdes, je remarquai que ces substances deviennent fortement alcalines au cours de la putréfaction, grâce à beaucoup

d'ammoniaque et à une certaine quantité de triméthylamine. Je pensai que celle-ci était due sans doute, à la décomposition d'autres substances alcaloïdiques.

En 1872, je découvris que la fibrine du sang, abandonnée sous une couche d'eau, donnait, en se liquéfiant, outre les produits complexes déjà connus, une petite quantité de substances alcaloïdiques qui persistaient après le départ de l'ammoniaque et qu'on pouvait extraire de la masse alcaline par agitation avec l'éther. Je parvins à déterminer par les réactifs généraux, leur nature alcaloïdique, et j'annonçai d'abord cette découverte en 1873 dans mon *Traité de chimie physiologique*, t. I, p. 253.

De son côté, en 1870, Selmi retirait, des viscères d'un homme qu'on croyait avoir été empoisonné, un alcaloïde qu'il ne put identifier avec aucun de ceux alors connus. C'est vers 1872 qu'il exprima pour la première fois l'hypothèse que ces alcaloïdes vénéneux qu'on trouve quelquefois au cours des expertises légales peuvent bien prendre naissance dans le cadavre, peut-être, disait-il alors, aux dépens des substances végétales contenues dans leurs intestins et absorbées durant la vie.

Mais à la suite de longues recherches sur ce sujet, il déclara dans un mémoire lu à l'*Académie de Bologne*, le 6 décembre 1877, que ces alcaloïdes avaient bien pour origine la putréfaction des matières albuminoïdes elles-mêmes. Selmi était arrivé par un long détour à la suite de ses recherches toxicologiques, aux mêmes conclusions que celles que j'avais, dès le début, affirmées d'après mes expériences sur la fermentation putride de l'albumine et de la fibrine en vases clos, l'*origine albuminoïde de ces bases putréfactives*. Aussi, tout en reconnaissant que ses travaux ont donné à ce chapitre de la toxicologie une extension très remarquable, on ne saurait contester qu'antérieurement à Selmi et, dès 1872, j'ai reconnu la véritable origine de ces alcaloïdes, et que j'ai établi et annoncé définitivement à cette époque que les substances protéiques, en se putréfiant, donnent naissance d'une *manière constante à une classe d'alcaloïdes nouveaux*. Ces bases avaient été quelquefois entrevues par les chimistes qui nous avaient précédés, mais elles avaient paru se former dans des conditions si rares et si exceptionnelles, qu'aucun travail d'ensemble, aucune recherche suivie, aucune généralisation des rares faits souvent contradictoires jusque-là observés, n'avaient été tentés avant mes recherches et celles du savant Italien.

Extraction des ptomaines. — Selmi et ceux de ses élèves qui ont continué ses travaux employèrent la méthode de Stass pour

l'extraction des ptomaïnes. De longs tâtonnements m'ont conduit au procédé suivant :

Des centaines de kilogrammes de chair de poisson, de bœuf, de cheval, de mollusques divers, étaient placés en couches séparées par des lits de pierre ponce dans de petits tonneaux étanches, en bois de chêne, munis d'un tube de dégagement à la partie supérieure pour recueillir les gaz qui se forment, et d'un robinet de bois à la partie inférieure pour puiser les liqueurs putréfiées. Après quelques mois d'été, on extrait ces liqueurs alcalines d'odeur infecte, et on les sature d'acide oxalique jusqu'à franche acidulation et tant qu'il se sépare des acides gras liquides. On sépare les acides qui viennent surnager lorsqu'on chauffe ; on filtre et on distille les liqueurs tant qu'elles passent troubles. Le pyrrol, le scatol, le phénol, l'indol, les acides peu volatils et une partie de l'ammoniaque sont ainsi chassés. On alcalinise le résidu avec de la chaux ; on sépare le précipité qui se forme et qui contient la majeure partie des acides gras fixes, et l'on distille à sec la liqueur alcaline dans le vide, en ayant le soin de recevoir les vapeurs dans de l'acide oxalique étendu. Les bases distillent alors avec de l'ammoniaque. A la fin, et sans neutraliser la liqueur qui doit rester acide, on l'évapore presque à sec, en séparant et rejetant l'oxalate acide d'ammoniaque qui cristallise ; l'on reprend les dernières eaux-mères par de l'alcool concentré qui dissout les oxalates des ptomaïnes. On chasse l'alcool, et, après addition d'un peu de soude caustique, on traite la solution concentrée de ce sel, successivement par l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme.

Quant au produit resté dans la cornue distillatoire avec l'excès de chaux qui avait servi à séparer les bases, on peut le traiter, après dessiccation et trituration, par l'éther alcoolique, qui, dans ces conditions, dissoudra les bases fixes. On épuise le résidu de cet éther avec un peu d'eau acidulée, et l'on précipite les bases par un alcali ou par les réactifs généraux (phosphomolybdate acide de soude, sublimé, etc).

Propriétés et nature des ptomaïnes. — C'est aux derniers travaux, que j'ai faits en collaboration avec M. Etard, de 1881 à 1883, qu'il faut remonter pour trouver les premières déterminations analytiques précises relatives aux ptomaïnes (1). Nous avons démontré alors que celles de ces bases qui semblent se former en plus grande abondance dans ces conditions de putréfaction poussée

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 94, p. 1598 et 1600 ; t. 97, p. 263 et 325.

jusqu'à sa limite, et, par conséquent qui dérivent des ferments bactériens les plus résistants, appartiennent aux deux séries pyridique et hydropyridique. Les travaux de Brieger, publiés depuis ces recherches, ont montré qu'au début de la putréfaction les alcaloïdes qui se forment sont d'une autre nature ; les microbes du début, différents de ceux de la fin, produisent des ptomaines différentes, comme on devait s'y attendre.

Celles que nous avons fait connaître sont celles qui restent stables et qu'on retrouve toujours, à côté du phénol, de l'indol et des scatols, qui les accompagnent. Au point de vue de la théorie générale de la constitution des albuminoïdes, aussi bien qu'à celui de la toxicologie légale, les ptomaines qui restent en dernier lieu nous paraissent avoir le plus d'importance.

Ce sont des bases non oxygénées, très alcalines, à odeur pénétrante de seringa, d'aubépine, d'oranger, s'unissant aux acides qu'elles saturent, attirant l'acide carbonique de l'air, et dont les sels à excès d'acide sont souvent altérables.

Elles n'ont donc pas le caractère d'amides, comme on l'a supposé quelquefois.

Elles sont très oxydables et très instables surtout sous l'influence d'un excès d'acide minéral qui les colore facilement en rose et les résimile.

Leurs chloroplatinates cristallisés sont tantôt solubles, tantôt peu solubles. Ils précipitent alors en jame pâle ou couleur carnée. Les ptomaines s'altèrent sous l'influence d'un excès de sel de platine qui les oxyde.

Le chlorure d'or y forme des précipités jaunes, solubles dans l'eau chaude, ou des chloraurates solubles, mais se réduisant rapidement à chaud.

L'acide picrique donne des picrates peu solubles, couleur isabelle ou jaune pâle.

Le tanin produit des tannates insolubles ou très peu solubles.

Les ptomaines sont toutes énergiquement réductrices.

Les réactifs généraux qui précipitent les alcaloïdes (réactifs de Meyer, de Nessler, etc., iodure de potassium ioduré, phosphomolybdate de soude) précipitent aussi les ptomaines. Le chlorure de mercure tantôt les précipite, tantôt non ; mais il forme généralement avec elles des sels doubles cristallisables à chaud. Ces bases donnent du bleu de Prusse avec un mélange de ferricyanure de potassium et de chlorure ferrique. Cette réaction avait été indiquée comme caractéristique des ptomaines ; mais j'ai montré qu'elle

appartient aussi à quelques alcaloïdes végétaux, et la plupart des vraies ptomaïnes de Brieger n'ont pas ce caractère (1).

Premières ptomaïnes connues. — La nature des ptomaïnes est restée mystérieuse jusqu'en 1881, malgré les nombreuses déterminations qualitatives de Selmi et de ses élèves et mes propres recherches. Nencki avait bien retiré, en 1876, des produits de la digestion pancréatique, de la gélatine et du blanc d'œuf, un alcaloïde répondant à la formule $C^8H^{11}Az$, mais cette intéressante observation faite sur des produits de digestion ne tranchait en aucune manière la nature des alcaloïdes qui se forment durant les putréfactions proprement dites (2). Nous nous déterminâmes donc, en 1881, à reprendre, avec M. Etard, l'étude de cette importante question, en même temps que nous nous proposâmes d'étudier le phénomène complet de la fermentation bactérienne des albuminoïdes (3). Nous nous bornerons à décrire ici les bases isolées à cette époque.

Parvoline $C^8H^{13}Az$. — Elle a été retirée des produits de la fermentation putride du scombres, aussi bien que de la viande de cheval (4). C'est une base huileuse, de couleur ambrée, d'odeur de fleurs d'aubépine, bouillant un peu au-dessous de 200° , légèrement soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, brunissant et se résinifiant vite à l'air en épaississant. Son chlorurate est assez soluble; son chloroplatinate, peu soluble, cristallisé, de couleur carnée, est sensible à la lumière.

Hydrocollidine $C^8H^{13}Az$ et collidine $C^8H^{11}Az$. — Ces bases proviennent de la même origine que la précédente. L'hydrocollidine a été reconnue par nous comme étant la plus importante des bases qui se forment dans la putréfaction des viandes de cheval et de bœuf. C'est un produit constant et définitif de ces fermentations.

Elle se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, mais se colorant et se résinifiant à l'air, d'une odeur tenace de seringas, d'une densité de 1,029 à 0° . Elle attire l'acide carbonique de l'air.

Son chlorhydrate est très soluble dans l'eau et l'alcool; il forme de fines aiguilles et des cristaux plumeux. Il est neutre, amer au

1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, 2^e série, t. 10, p. 621.

(2) En effet, en soumettant cette même gélatine à l'action des ferments putréfactifs, Brieger a depuis obtenu, non point la base de Nencki, mais la neuridine $C^8H^{14}Az$.

(3) On en trouvera le détail dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 94 et 97 déjà cités.

(4) C'est à tort que M. Brieger, qui ne connaissait pas les dernières analyses, a dit qu'elles ne correspondaient pas bien à la formule.

goût. Son chloraurate est assez soluble et se réduit lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant de l'or métallique. Son chloroplatinate, jaune pâle carné, cristallin, est peu soluble. Il se redissout à chaud et se prend en aiguilles recourbées. L'analyse de son chloroplatinate a donné les chiffres $C = 30,1 - 29,9 - 29,76$; $H = 3,8 - 3,7 - 4,58$; $Az = 5,7 - 4,07$; $Pt = 29,1 - 29,0$. La théorie pour $(C^8H^{13}Az.HCl)_2PtCl_4$ veut $C = 29,3$; $H = 4,2$; $Az = 4,2$; $Pt = 29,7$. C'est donc bien à tort que Nencki, ne citant que nos premières analyses, et non celle publiée en 1883 aux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 97, p. 265, objecte que cette hydrocollidine est une *collidine* $C^8H^{14}Az$. J'ai déjà répondu à Nencki : 1° que les déterminations de nos dernières analyses sont correctes ; 2° que toutes les propriétés de notre hydrocollidine, et, particulièrement, ses propriétés éminemment réductrices, ainsi que l'altérabilité des chloraurate et chloroplatinate, empêchent d'admettre qu'elle soit une collidine ; 3° enfin le point d'ébullition est presque celui de l'hydrocollidine de la nicotine de Cahours et Etard. Notre hydrocollidine bout sans s'altérer vers 210° .

Base $C^{17}H^{38}Az^4$. — Les caux-mères du chloroplatinate de la base précédente ont laissé déposer des aiguilles jaunes qui sont le chloroplatinate de la base $C^{17}H^{38}Az^4$.

M. Gabriel Pouchet a retiré des produits albuminoïdes putrides deux bases oxygénées que leur composition et leurs propriétés rapprochent des oxybétaines. Elles sont très vénéneuses.

L'étude des alcaloïdes qui se forment, non plus d'une façon constante, mais passagère et dès le début de la putréfaction, méritait d'être reprise. C'est ce que vient de faire M. Brieger dans trois mémoires parus à Berlin en 1885 et 1886, mémoires qui constituent un excellent travail, mais dont nous ne pouvons qu'énumérer ici, en passant, les principaux résultats. Les bases qui se forment au début des fermentations putrides et qu'il a découvertes sont les suivantes :

La *neuridine* $C^5H^{14}Az^3$, qui paraît vers le second jour, augmente, puis disparaît vers le quatorzième. Elle est très vénéneuse et se trouve toujours au début. C'est une éthylène-diamine.

Dès le troisième jour apparaissent la *cadavérine* $C^5H^{16}Az^3$ (1) ; elle augmente aussi avec le temps ; son odeur rappelle la conine ; — la *putrescine* $C^4H^{12}Az^3$, qui répond à la constitution d'une éthylène-diamine diméthylque ; elle possède une odeur de sperme ; — la

(1) Ladenburg admet l'identité de la cadavérine et de la pentaméthylène-diamine. Voir *Bull. soc. chim.*, XLVII, p. 654.

saprine $C^5H^{16}Az^3$ a une faible odeur pyridique ; — enfin la *mydaléine*, non analysée. La putrescine et la cadavérine ne sont pas vénéneuses, tandis que la mydaléine l'est extrêmement.

Il faut ajouter à ces bases la *muscarine*, la *névrine*, la *choline*, toutes les trois très vénéneuses, isolées aussi par Brieger ; la *bétaine*, que Preyer avait déjà signalée dans les urines ; la *gadinine* $C^{17}H^{16}AzO^3$ des morues gâtées ; la *mytilotoxine* $C^6H^{15}AzO^3$, principe actif des moules vénéneuses ; la *typhotoxine* $C^7H^{17}AzO^3$, alcaloïde des cultures pures du bacille typhogène ; la *tétanine* $C^{13}H^{32}Az^2O^4$, et la *tétanotoxine*, dédoublable en carbylamine et sulfocyanure d'allyle, deux bases extraites par Brieger d'une culture de microbe ayant donné le tétanos.

Guareschi et Mosso, dans un bon travail paru en 1883, annoncèrent avoir extrait de la viande de bœuf putréfiée la base $C^{10}H^{15}Az$, liquide huileux à odeur de pyridine et de conicine, très alcalin, qui est certainement une base pyridique (*corindine*) des fermentations prolongées. Il faut enfin citer ici, pour compléter la liste, deux bases complexes, $C^7H^{18}Az^2O^6$ et $C^5H^{12}Az^2O^4$, extraites par G. Pouchet de la matière cérébrale putréfiée, bases qui se rapprochent des oxybétaines. Les bases de M. Pouchet sont très toxiques.

Cette énumération montre combien a été rapidement fructueuse la conclusion que nous avons tirée de nos premières expériences de 1872 relativement à la production constante d'alcaloïdes lorsque les matières albuminoïdes sont soumises à l'action des ferments bactériens.

Action physiologique des ptomaines. — Libres, les ptomaines oxygénées, celles qui se forment au début de la putréfaction, les diamines, dégagent une odeur de marée, vireuse, cadavérique ou spermatique. Celles qui persistent jusqu'à la fin sont pyridiques ou hydropyridiques et dégagent des odeurs tenaces rappelant le musc, le seringa, l'aubépine, la fleur d'oranger. Elles possèdent une saveur piquante qui engourdit la langue, sentiment suivi d'une sensation de strangulation, lorsqu'elles ont été prises en trop grande quantité.

Les alcaloïdes de putréfactions prolongées sont, en général, vénéneux à un très haut degré. Pour ces derniers, les principaux phénomènes observés sur la grenouille sont les suivants :

- 1° Dilatation de la pupille suivie de rétrécissement ;
- 2° Convulsions tétaniques, et, bientôt, flaccidité musculaire ;
- 3° Ralentissement des battements cardiaques, rarement augmentation ;

4° Perte absolue de la sensibilité cutanée ;

5° Perte de la contractilité musculaire.

Ces dernières observations sont, en grande partie, dues à Selmi et à son école.

Quant aux alcaloïdes des fermentations commençantes de Brieger, il serait impossible de résumer en quelques mots leurs effets physiologiques très variables : tantôt très vénéneux, comme dans le cas de la choline, de la muscarine ou de la neuridine ; tantôt nuls, comme pour la cadavérine ou la putrescine. Il faut, pour les détails, recourir aux mémoires originaux.

B. — ALCALOÏDES PHYSIOLOGIQUES OU LEUCOMAÏNES.

Historique. — En 1849, Liebig d'abord, puis Pattenkofer, découvrirent la créatinine dans les urines de l'homme et du chien. C'était le premier corps d'origine animale possédant des propriétés alcalines notoires. On admit qu'il se formait dans l'organisme, par déshydratation de la créatine, qu'on venait de découvrir dans les muscles. Liebig, persuadé que les matières végétales pouvaient seules élaborer des alcaloïdes, déclara nettement que la créatine ne possède aucune des propriétés qui caractérisent les bases organiques (1). Telle était l'influence qu'exerçait la fausse théorie, que les animaux ne sauraient produire que des amides. La choline et la triméthylamine étaient d'ailleurs considérées comme produites par l'action des réactifs.

En 1869, Liebreich observait que la bétaine, $C^5H^{11}AzO^2$, peut se rencontrer dans les urines normales. En 1880, M. G. Pouchet, alors mon préparateur, annonçait avoir trouvé dans l'urine, non seulement l'allantoïne, regardée par Baeyer comme une uréide, mais aussi la *carnine* et un alcaloïde nouveau précipitant le réactif de Nessler, donnant un chloroplatinate en longs prismes orthorhombiques jaune d'or, un chloraurate et un chloromercurate bien cristallisés. Enfin, en 1882, M. Bouchard avait annoncé que, non seulement certains alcaloïdes existent en minime quantité dans les urines normales, mais qu'ils augmentent au cours de certaines maladies infectieuses.

En 1881, j'observai que l'alcaloïde urinaire de M. Pouchet appartient à la classe des ptomaines, et je fus naturellement conduit à me demander si les excréments normales de certains animaux, ne devraient pas leur activité redoutable à des substances alcaloïdiques toxiques semblables à celles des fermentations putrides

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. 23, p. 145 et *Ann. de Chim. et de Pharm.*, t. 62, p. 278.

ou des urines physiologiques. Je parvins, en effet, à cette époque, à extraire du venin de *naja tripudians* de l'Inde deux alcaloïdes nouveaux précipitant par le tanin, par les réactifs de Meyer et de Nessler, l'iodure de potassium ioduré; donnant des chloraurates et chloroplatinates cristallisables, des chlorhydrates neutres, solubles, cristallins, un peu hygrométriques; du bleu de Prusse avec un mélange de ferri-cyanure et de sel ferrique. Ce sont là des substances de la nature des ptomaines. De ces alcaloïdes des venins, les uns activent seulement les fonctions urinaires et la défécation, comme la *putrescine* de Brieger, plus tard découverte; les autres plongent l'animal dans un sommeil vigile; mais ils *ne constituent pas la partie la plus redoutable de ces poisons* et ne tuent pas les animaux. La substance la plus active du venin n'est pas alcaloïdique (1).

En 1881, poursuivant l'hypothèse de la production des alcaloïdes par les animaux, en pleine vie physiologique, j'examinai, au même point de vue, la salive humaine normale. Elle contient diverses substances toxiques en faible proportion. J'ai réussi à tirer de son extrait aqueux un alcaloïde réducteur des sels ferriques.

Dans cet ordre d'idées, il faut rappeler que déjà, en 1852, Cloëz avait signalé l'existence d'un alcaloïde dans les venins de crapaud et de salamandre (*C. R. Acad. sciences*, t. 34, p. 729); qu'en 1866 Zalesky avait extrait de ce dernier venin la *samandarine* $C^{24}H^{60}Az^2O^5$, base soluble très alcaline, très vénéneuse (*Bull. Soc. chim.*, t. 6, p. 345); qu'enfin, en 1874, Miescher, puis Picard, avaient retiré de la matière spermatique des animaux une substance alcaloïdique répondant à la formule $C^{20}H^{42}Az^2O^3$, qu'ils nommèrent *protamine*, substance qui paraît, il est vrai, n'être qu'un produit de dédoublement analogue à la névrine.

Tous ces faits auraient dû frapper les esprits; mais la théorie alors régnante ne s'en accommodait point. On doutait de l'existence de la bétaine dans les urines: c'était sans doute un produit de destruction des matières azotées atteintes par les réactifs. Il en était de même de la *protamine*. Quant aux observations déjà anciennes de Cloëz et de Zalesky, elles étaient oubliées et n'avaient nullement frappé ni ces observateurs, ni leur génération. Un peu avant la mort de Selmi, deux chimistes italiens, Paterno et Spica, avaient fait, en 1879, aux travaux de leur compatriote sur les pto-

(1) On m'a fait dire le contraire dans une publication américaine parue depuis, parce que sans doute on ne connaissait que les extraits de mon mémoire lu à l'Académie de médecine (*Bulletin*, 2^e série, t. 10, p. 947 et 950).

maînes, l'objection que tout ou partie des matières alcaloïdiques qu'il retirait des substances putréfiées pouvait bien préexister durant la vie. En 1880, ils examinèrent à ce point de vue le sang, l'albumine d'œuf, le pain, et parvinrent à en retirer des traces d'alcaloïdes. Mais ils ne poussèrent pas leurs recherches au delà et ne publièrent aucune analyse. Leurs essais furent repris par la *Commission italienne des ptomaines*, commission officielle destinée à étudier la production des bases cadavériques, surtout au point de vue légal. Elle a confirmé les premières observations de Paterno et Spica, et a extrait principalement du foie et du cerveau de la névrine seulement avec une petite proportion d'une base indéterminée. Enfin, en 1883, les professeurs Guareschi et Mosso annoncèrent avoir extrait directement de la chair de veau la *méthylhydantoïne* $C^4H^6Az^2O^2$, corps intermédiaire entre la créatinine, la sarcosine et l'urée, mais point d'autres alcaloïdes. « Il paraît donc, disent ces derniers auteurs, que les matières animales fraîches ne donnent pas, ou fort peu de bases, et celles qu'elles donnent proviennent probablement de l'altération que subissent les substances albumineuses, surtout durant l'évaporation au bain-marie des grandes masses de liquides qu'on est obligé d'employer en opérant sur des quantités considérables de viande. » J'ai cité ces dernières lignes, qui résument bien quel était, sur cette question, l'état des esprits à l'époque où j'avais déjà isolé les principales bases organiques que j'ai depuis nommées *leucomaines*, de λευκωμα blanc d'œuf, mot rappelant uniquement leur origine. J'ai depuis démontré que ces bases se forment à l'état normal au même titre que l'acide carbonique et l'urée dans tout tissu vivant de sa vie physiologique.

Leucomaines musculaires. — Mes principales recherches ont porté sur le tissu musculaire des mammifères (1).

30 kilogrammes de viande de bœuf ont été transformés en hachis, qu'on a mis infuser dans 60 kilogrammes d'eau tiède additionnée de 0^{gr},25 d'acide oxalique et de 1 centimètre cube d'eau oxygénée commerciale par litre, celle-ci pour éviter toute fermentation. Au bout de vingt-quatre heures, on porte à l'ébullition, on filtre, d'abord dans des linges en comprimant fortement le résidu à la presse, puis de nouveau on porte à l'ébullition, on filtre au papier et l'on évapore les liqueurs par ébullition à 50° dans le vide. Il reste un

(1) Les viandes diffèrent beaucoup suivant que l'animal a été soumis à l'*engraissement forcé* ou mis au pâturage. Les extraits Liebig, dont je me suis servi aussi, diffèrent notablement, tantôt légèrement alcalins, tantôt un peu acides. Ils donnent ces leucomaines mais en quantités très variables.

résidu visqueux, blanc jaunâtre, très acide, d'odeur agréable de rôti, qu'on reprend par de l'alcool à 99°. Celui-ci laisse un premier résidu épais, brun, très riche en sels minéraux. L'alcool étant complètement évaporé dans le vide, son résidu est repris de nouveau par de l'alcool à 99° chaud. On filtre et on laisse reposer vingt-quatre heures : il se fait un second dépôt d'un goût agréable de bouillon. On décante, on filtre encore, et dans la solution alcoolique qui reste, on ajoute de l'éther tant qu'il se produit un précipité. On attend vingt-quatre heures, et l'on décante le liquide ambré clair éthéro-alcoolique qu'on distille d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

C'est le précipité que donne l'éther dans l'alcool concentré qui présente le plus d'intérêt et qui contient les bases nouvelles dont je vais parler.

Ce précipité de couleur jaune ambrée, épais, légèrement amer, se sépare, lorsqu'on le conserve quelque temps, en une masse de cristaux microscopiques jaunâtres mélangés d'un liquide sirupeux. On ajoute encore un peu d'éther absolu, puis au bout de plusieurs jours, on sépare à la trompe le mieux possible le liquide ambré sirupeux, à fluorescence verdâtre, des cristaux qu'il mouille et qu'on finit de laver avec de l'alcool à 99° centésimaux.

Ces cristaux et ce liquide, traités par des cristallisations répétées dans l'éther, l'alcool et l'eau, précipités à l'état de chloromercures, etc., fournissent les leucomaines suivantes.

— *Xanthocréatinine* $C^8H^{10}Az^4O$. — C'est la plus abondante de ces bases. C'est une substance de couleur jaune soufre cristallisant en paillettes micacées très minces, comme grasses sous le doigt. Son goût est un peu amer; elle émet à chaud l'odeur d'acétamide, à froid et en quantité, elle sent l'amphithéâtre de dissection. Lorsqu'on la surchauffe, elle dégage l'odeur de rôti, et se carbonise partiellement en émettant de l'ammoniaque et de la méthylamine.

Sa réaction sur la teinture de tournesol est amphotère. Elle bleuit très légèrement la teinture rouge très sensible, et rougit un peu le papier bleu.

Elle donne un chlorhydrate semblable à des plumes d'oie enchevêtrées et un chloroplatinate très soluble en longs faisceaux. Le chloraurate est difficilement cristallisable.

Cette substance ressemble par toutes ses propriétés à la créatinine qui l'accompagne dans le suc musculaire, et dont elle ne diffère que par CH^3Az . En effet, une solution de chlorure de zinc la précipite comme la créatinine; ce précipité blanc jaunâtre, soluble à chaud, donne, en se refroidissant, de fines aiguilles groupées en X

ou en étoiles. Le nitrate d'argent donne un précipité floconneux, soluble à chaud, cristallisant en aiguilles. Le chlorure mercurique fait naître dans ses solutions un précipité blanc jaunâtre qui permet de purifier ce corps d'une quantité très sensible de chlorures alcalins auxquels il est uni, car la combinaison se dissout dans l'alcool presque absolu. Les acides azotique et oxalique ne donnent aucun précipité dans ses solutions. Certains réactifs des alcaloïdes organiques, tels que le chloromercure de potassium et l'iodure de potassium ioduré, ne précipitent pas la xanthocréatinine; d'autres, comme le phosphomolybdate de soude, la précipitent au bout de quelque temps.

Les diverses analogies de cette substance avec la créatinine musculaire et la couleur jaune soufrée qui lui est propre nous ont fait lui attribuer le nom de *xanthocréatinine*.

Nous avons cherché si, par oxydation, on pourrait lui enlever tout ou partie de l'excédent d'hydrogène qu'elle possède par rapport à l'hypoxanthine $C^5H^4Az^4O$, et reproduire ainsi soit cette dernière substance, soit la xanthine elle-même $C^5H^4Az^4O^2$. L'oxyde de mercure récemment précipité oxyde facilement ce corps et donne une liqueur qui contient plusieurs substances. L'extrait, traité par l'alcool à 93° et additionné d'éther, laisse cristalliser de belles aiguilles blanches, soyeuses, fusibles à 174°, d'une substance ayant la plus grande analogie avec la caféine.

La xanthocréatinine est toxique à dose un peu élevée. Elle produit chez les animaux de l'abattement, de la somnolence, une extrême fatigue, la défécation et les vomissements répétés.

Chrusocréatinine $C^5H^8Az^4O$. — C'est une nouvelle base qu'on sépare des parties moins solubles d'où l'on a extrait, grâce à l'alcool à 93°, la *xanthocréatinine* précédente. La partie la moins soluble, reprise par l'eau bouillante, laisse cristalliser d'abord des cristaux brillants d'*amphicréatine* sur lesquels nous reviendrons, tandis que les eaux-mères concentrées donnent la *chrusocréatine* sous forme de cristaux en pavés émoussés à facettes légèrement obliques.

La *chrusocréatinine* est très faiblement alcaline, légèrement amère. Son chlorhydrate est soluble et non déliquescent, il donne un enchevêtrement d'aiguilles; le chloroplatinate soluble est composé de pinceaux déliés. Le chloraurate est peu soluble, et en grains cristallins. Il se réduit un peu si on le chauffe. Cette base ne déplace ni le zinc de son acétate, ni l'oxyde mercurique de son nitrate, mais elle précipite à froid l'alumine des solutions d'alun.

Cette belle substance répond à la formule $C^5H^8Az^4O$, qui ne dif-

fière de celle de la xanthocréatine que par H^2 en moins; elle possède comme celle-ci les propriétés générales de la créatinine à laquelle elle ressemble par sa forme générale et son alcalinité, et dont elle ne diffère que par $CAzH$ en plus.

Ses propriétés sont les suivantes : en liqueur un peu concentrée, le chlorure de zinc la précipite en une poudre qui cristallise après s'être dissoute à chaud. L'acétate de cuivre ne donne dans ses solutions de précipité ni à chaud ni à froid. Le bichlorure de mercure forme avec elle un précipité abondant, floconneux, partiellement soluble à chaud en se dissociant. Ce caractère appartient aussi à la créatinine. Les solutions de chloromercurate de potassium et d'iodure de potassium ioduré ne la précipitent pas. Le phosphomolybdate de soude donne avec la chrusocréatinine un précipité jaune très abondant. Les sels ferriques ne sont pas réduits par elle.

Amphicréatine $C^9H^{19}Az^7O^4$. — On a vu plus haut comment on séparerait ce beau corps. Malheureusement, il n'existe qu'en très minime proportion, et je n'ai pu le bien étudier. C'est une base faible, à cristaux très brillants, à peine jaunes; son chlorhydrate est cristallin, non déliquescent. Son chloroplatinate soluble forme des tables losangiques. Cette base, ou son chlorhydrate, ne précipite ni l'acétate de cuivre, ni le bichlorure de mercure, mais bien le phosphomolybdate de soude. Elle ne donne aucune des réactions des dérivés uriques. L'ensemble de ses caractères la rapproche au contraire de la créatine. Quelque compliquée que soit sa composition, si l'on tient compte de ces analogies, l'on est amené à rapprocher sa composition de celle de la créatinine. Si l'on unissait celle-ci à la base $C^5H^{10}Az^4O^3$, on obtiendrait en effet $C^9H^{19}Az^7O^4$. Or, le corps $C^5H^{10}Az^4O^3$ diffère de la créatine par $CAzH$, comme on vient de voir que la chrusocréatinine diffère elle-même de la créatinine.

Pseudoxanthine $C^4H^5Az^5O$. — Les eaux-mères alcooliques des composés précédents, privées d'alcool et traitées par de l'acétate de cuivre en petit excès, donnent à l'ébullition un précipité chamois qu'on lave et décompose par l'hydrogène sulfuré. En filtrant à chaud, on obtient par refroidissement une poudre jaune clair, de grains microscopiques hérissés de pointes cristallines.

Cette poudre forme un chlorhydrate très soluble qui ressemble à s'y méprendre à celui d'hypoxanthine. L'on dirait des pierres à aiguiser à grandes faces courbes à leurs extrémités. Comme la xanthine et l'hypoxanthine, cette substance se dissout également dans les alcalis faibles.

La solution aqueuse de ce corps est, comme celle de la xanthine, précipitée à froid par le bichlorure de mercure et par le nitrate d'argent. Ce dernier précipité, comme celui de la xanthine, forme une gelée caractéristique.

Comme la xanthine, cette substance ne précipite pas par l'acétate de plomb, mais bien par l'acétate de plomb ammoniacal.

Enfin, comme la xanthine, traitée par l'acide nitrique, évaporée et enfin reprise par un peu de potasse, elle développe une belle couleur rouge orangé.

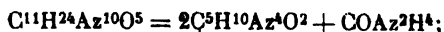
Sauf sa solubilité un peu plus grande et sa forme cristalline, ce corps jouit donc de toutes les propriétés physiques et chimiques de la xanthine, avec laquelle elle a été probablement bien des fois confondue tout en différant de composition. Aussi lui ai-je donné le nom de *pseudo-xanthine*.

Autres bases. — J'ai pu extraire des eaux-mères des précédentes substances deux autres bases très complexes, $C^{11}H^{24}Az^{10}O^5$ et $C^{12}H^{25}Az^{11}O^5$, différant encore l'une de l'autre par $CAzH$. Leurs propriétés semblent les rapprocher de la créatine et la créatinine.

La première cristallise en tables rectangulaires, minces, incolores, de réaction douteuse au tournesol. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles fines; son chloroplatinate soluble forme des croix rectangulaires à branches hérissées d'aiguilles. Chauffée à 180° en tubes scellés, elle perd de l'ammoniaque et se dédouble en bases plus simples qu'on n'a pas examinées.

La seconde a beaucoup d'analogie avec la précédente et avec la xanthocréatinine. C'est une base faible à sels bien cristallisés.

Quelque complexe que paraisse la composition de ces deux dernières substances, des relations très simples les rapprochent entre elles et des corps précédemment étudiés, aussi bien que de la créatinine à laquelle elles ressemblent. L'on a, en effet, la relation théorique :



et l'on a vu, qu'en effet, traitée par l'eau, cette base donne les produits de la décomposition de l'urée. Il est encore remarquable de voir ces deux derniers corps différer l'une de l'autre par $CAzH$, et le polymère de cet acide cyanhydrique, l'*adenine* $C^5H^5Az^5H^5$, exister, suivant Kossel, dans tout tissu muni de noyaux. Or, l'on sait que l'adenine traitée par l'acide azoteux, se transforme intégralement en sarcine $C^5H^5Az^5 + AzO^3H = C^5H^4Az^4O + Az^2 + H^2O$.

Conclusions. — Il se produit, d'une manière constante, au cours de la fermentation bactérienne des tissus animaux, un certain nombre

de substances alcaloïdiques qui se forment aux dépens de leurs matières albuminoïdes, ainsi que je l'ai établi par mes expériences sur la putréfaction de la fibrine du sang de bœuf en 1873.

Ces alcaloïdes ne résultent pas de l'action des réactifs sur les matières albuminoïdes ou sur leurs dérivés, comme on l'admettait, il y a quelques années, en se fondant sur la production de la triméthylamine ou de la choline aux dépens du protagon ou d'autres substances complexes. On les rencontre après toute fermentation bactérienne et ils peuvent être extraits des liqueurs putrides par les réactifs neutres.

Ces *ptomaïnes* (de πτώμα *cadavre*) sont ou bien exemptes d'oxygène ou bien oxygénées. J'en ai donné, avec M. Étard, les premières analyses en 1881. J'avais démontré, en 1879, qu'on ne pouvait les confondre avec les alcaloïdes végétaux, en particulier avec la conine et la daturine. Cette observation a son importance au point de vue des recherches médico-légales.

J'avais dit alors que les ptomaïnes varient suivant la nature des terrains où on les cultive et suivant l'époque où on les examine. MM. Brouardel et Boutmy ont montré les premiers, par leurs recherches, que les ptomaïnes du début de la putréfaction pouvaient différer de celles que l'on retrouve plus tard; mais c'est surtout à M. Brieger que l'on doit la confirmation expérimentale et définitive de cette différence (1885-86). Son important travail établit l'apparition et la disparition de certaines ptomaïnes aux diverses époques de la fermentation putride. Il établit en même temps les différences de toxicité de ces corps, dont les uns, tels que la muscarine, la neuridine, la choline, la névrine, sont extrêmement toxiques, alors que d'autres, comme la cadavérine ou la putrescine, ne le sont pas.

Mais, avant ces expériences, et déjà dans nos recherches de 1882 avec M. Etard, nous avons établi que, quelle que soit la matière albuminoïde détruite par les bactéries (chair de mammifères, poissons, mollusques, etc.), les composés hydropyridiques, et en particulier l'hydropyridine, et quelques composés pyridiques (parvolines, corindines) se retrouvent constamment, pourvu que les fermentations bactériennes durent longtemps, ce qui arrive, par exemple, après les inhumations prolongées. Quoique ces bases douées d'une grande toxicité se rapprochent des alcaloïdes naturels volatils, elles ne doivent pas être confondues avec eux.

Généralisant ces premières recherches, j'ai reconnu, en 1881 et 1882, qu'il apparaît dans les excréments des animaux vivants en pleine santé, aussi bien que durant la maladie, mais en proportions différentes, des corps alcaloïdiques plus ou moins vénéneux, aux-

quels, à cause de leur origine non putréfactive, l'on ne saurait donner le nom de *ptomaines*. Je les ai appelés *leucomaines*, mot qui signifie *bases dérivées des albuminoïdes*.

J'ai signalé d'abord ces alcaloïdes dans les urines, la salive, les venins, les sécrétions du ver à soie, et j'ai montré l'importance des leucomaines dans la genèse des états morbides dès que l'élimination par les reins, la peau ou la muqueuse intestinale, ou lorsque l'oxydation de ces alcaloïdes dans l'économie devient insuffisante (1). Dans le but de confirmer ces premières constatations, j'ai repris l'étude du suc musculaire des grands animaux et j'en ai retiré cinq alcaloïdes nouveaux, bien cristallisés, saturant les acides forts, doués d'une action plus ou moins puissante sur les centres nerveux, produisant la somnolence, la fatigue, quelquefois les vomissements et excitant les mouvements péristaltiques de l'intestin, agissant en quelques points à la façon des alcaloïdes extraits des venins, mais généralement moins actifs que les alcaloïdes bactériens.

J'ai enfin montré par quel mécanisme se produisent ces alcaloïdes : qu'ils soient putréfactifs, physiologiques ou pathologiques, ils proviennent presque tous du dédoublement des albuminoïdes par *hydratation* et généralement sans l'intervention de l'oxygène de l'air. J'ai fait voir ailleurs que les animaux supérieurs, tels que les mammifères, *vivent en partie anaérobiquement* en ce sens qu'ils ne reçoivent qu'une partie, les quatre cinquièmes environ, de l'oxygène qu'on retrouve dans l'ensemble de leurs sécrétions et des gaz qu'ils expirent ; le cinquième environ de cet oxygène provient donc de la *destruction autonome des aliments et des tissus passant à l'état d'acide carbonique, d'eau et d'urée sans nul apport d'oxygène extérieur*. La cinquième partie de nos tissus vit donc à la façon des ferments anaérobies ou putrides et produit, comme ces ferments figurés, les ptomaines et leucomaines qui accompagnent toute transformation anaérobie (2).

Nous résistons à cette auto-infection par deux mécanismes : *l'élimination incessante du toxique, surtout par les reins, et l'oxydation*. Mais qu'une cause quelconque vienne enrayer l'élimination urinaire ou l'activité respiratoire, les substances azotées de la nature des ptomaines et des leucomaines envahissent l'économie et les phénomènes pathologiques commencent.

Toutefois il serait erroné de conclure que les ptomaines et leu-

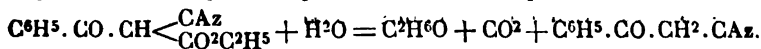
(1) *Journal de l'anatomie et de la physiologie* pour 1881, p. 360 et 362.

(2) *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. 15, séances des 12 et 19 janvier 1886.

connues sont les seules substances toxiques que produit l'économie vivante. A côté d'elles existent des substances extractives, *non alcalines*, dont l'influence est bien plus redoutable si l'on en juge par ce que nous connaissons des extraits urinaires incristallisables et de la substance analogue qui, d'après mes recherches, forme la partie principale et la plus active du venin des ophidiens, substances que je me réserve d'étudier un jour avec soin.

N° 98. — *Fonction et dérivés de la cyanacétophénone*;
par M. Alb. WALLER.

Dans une note (1) sur l'éther benzoylecyanacétique, j'ai montré que ce corps, bouilli avec de l'eau, se dédouble en acide carbonique, alcool et cyanacétophénone suivant l'équation :



La cyanacétophénone se présente sous la forme d'aiguilles blanches solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther de pétrole; elle fond à 80°,5 (corr.).

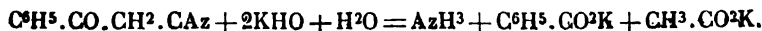
La constitution de cette acétohe (elle renferme un groupe méthylène compris entre deux groupes électro-négatifs) et sa réaction vis-à-vis des couleurs végétales m'ont permis de lui supposer une fonction acide, moins prononcée, il est vrai, que celle des éthers cyanomalonique et acétylcyanacétique, mais présentant avec elle beaucoup d'analogie. Elle se dissout, en effet, très facilement dans les alcalis, mais forme avec ces corps des composés trop altérables pour qu'on ait pu en faire l'analyse. Il n'en a pas été de même du composé argentique.

Sel d'argent $C^6H^5CO.CHAg.CAz$. — On l'obtient, sous la forme d'un précipité blanc, quand on ajoute une solution d'azotate d'argent à une solution hydroalcoolique de cyanacétophénone, neutralisée par de la soude ou de l'ammoniaque.

	Trouvé.		Théorie pour C^6H^5AgAzO .
	I.	II.	
Ag %.....	42.53	42.62	42.85

Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans l'ammoniaque.

Bouillie avec une solution concentrée de potasse caustique, la cyanacétophénone se décompose en benzoate et acétate de potasse suivant l'équation :



(1) *Comptes rendus*, t. 101, p. 1270.

On a isolé l'acide benzoïque. Il fond à 121°. Son sel d'argent analysé a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^5O^2Ag$.
Ag %.....	47.03	47.16

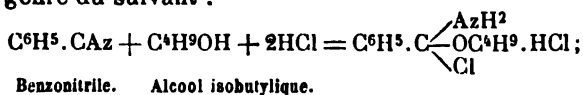
Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique.— Quand on dissout la cyanacétophénone dans de l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique et qu'on refroidit le liquide vers zéro, il ne tarde pas à se prendre en une masse d'aiguilles enchevêtrées qu'on recueille sur filtre et qu'on dessèche sous une cloche renfermant des fragments de potasse fondue.

Ce corps fond à 140° (corr.); il est insoluble dans l'eau et dans l'éther. Sa poudre irrite fortement les muqueuses.

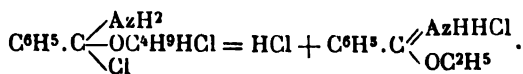
L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{14}O^2AzCl$.
Cl %.....	15.4	15.60
Az %.....	5.8	6.15

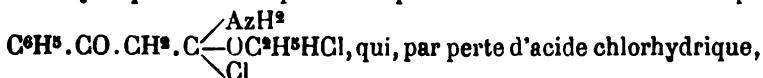
D'après sa composition et son mode de formation, ce dérivé peut être considéré comme un chlorhydrate d'un éther imidé de la formule $C^6H^5.CO.CH^2.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix} HCl$, et rentrer dans le groupe des éthers imidés de MM. Pinner et Klein (1). Ces auteurs ont en effet démontré que lorsqu'on traite les nitriles par du gaz chlorhydrique en présence des alcools absolus, on obtient d'abord des composés dans le genre du suivant :



mais ce composé perd facilement de l'acide chlorhydrique et fournit ensuite le chlorhydrate de l'éther benzimido-isobutylique :



La cyanacétophénone, possédant une fonction nitrile, se comporte de la même manière vis-à-vis de l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique. Il est probable qu'il se forme d'abord le corps



(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 10, p. 1889; t. 11, p. 1484. — PINNER, t. 16, p. 352.

fournit $C^6H^5.CO.CH^3.C \begin{smallmatrix} \text{AzHHCl} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OC}^2H^3 \end{smallmatrix}$, c'est-à-dire du chlorhydrate de l'éther benzoylacétimido-éthylque.

Comme ses analogues, ce composé, traité par l'ammoniaque à froid, perd de l'acide chlorhydrique et se transforme en l'éther imidé $C^6H^5.CO.CH^3.C \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OC}^2H^3 \end{smallmatrix}$. Cette base est très soluble dans l'éther et l'alcool; elle cristallise très facilement en prismes ou en tables à base carrée. Elle fond à 89°,5 (corr).

Deux dosages d'azote ont fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $C^{11}H^{12}AzO^2$.
	I.	II.	
Az %.....	7.02	7.17	7.32

Traité par l'azotite de potassium et l'acide sulfurique, cet éther imidé fournit un dérivé nitrosé $C^6H^5.CO.CH^3.C \begin{smallmatrix} \text{AzAzO} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{OC}^2H^3 \end{smallmatrix}$ fondant vers 117°, et donnant très nettement la réaction de M. Liebermann.

Enfin, une des réactions les plus intéressantes de cet éther imidé est celle qu'il fournit avec l'alcool aqueux. Quand on dissout son chlorhydrate dans ce liquide et qu'on chauffe légèrement la solution, on constate qu'elle se trouble peu à peu et qu'il se dépose du chlorhydrate d'ammoniaque. Le liquide filtré et évaporé abandonne un corps huileux légèrement jaunâtre qu'on reprend par l'éther, pour le débarrasser des dernières traces de sel ammoniac. Après avoir chassé l'éther par distillation, on obtient le corps nouveau dans un état de pureté suffisante pour qu'on ait pu en faire l'analyse.

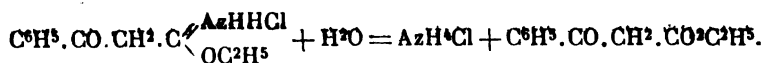
	Trouvé.	Théorie pour $C^{11}H^{12}O^2$.
C %.....	67.64 (1)	68.75
H %.....	6.48	6.25

Ces nombres correspondent à la formule de l'éther benzoylacétique.

Le corps huileux a en effet toutes les propriétés de cet éther. Il possède la même odeur, et donne, avec les persels de fer, une coloration rouge identique avec celle que fournit l'éther ben-

(1) La quantité de carbone est inférieure à la quantité théorique; cela tient à ce que l'ampoule contenant la matière renfermait encore un peu de charbon après la combustion.

zoylacétique ayant servi à la préparation de l'éther benzoylcyanacétique et partant à la cyanacétophénone. Il se forme en vertu de la réaction suivante :



Cette propriété de la cyanacétophénone nous permettra probablement de préparer l'éther benzoylacétique au moyen de l'acétophénone. Il suffira de bromer celle-ci, de traiter le dérivé bromé par du cyanure de potassium, pour obtenir la cyanacétophénone, qu'on soumettra ensuite à l'action d'une solution de gaz chlorhydrique dans l'alcool absolu, etc....

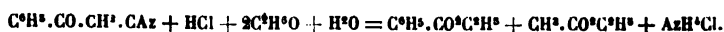
La formation de cet éther, au moyen de cette acétone cyanée, présente un certain intérêt au point de vue théorique; elle vient en effet à l'appui de la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, qu'on attribue généralement à l'éther benzoylacétique.

Action d'un excès d'alcool chlorhydrique sur la cyanacétophénone. — Quand on prolonge l'action d'un excès d'une solution alcoolique saturée de gaz chlorhydrique sur la cyanacétophénone, il se dépose peu à peu du chlorhydrate d'ammoniaque, et le liquide renferme de l'éther benzoïque et sans doute aussi de l'éther acétique. Pour retirer le premier d'entre ces corps, on évapore la majeure partie du liquide alcoolique dans le vide, et on traite le résidu par de l'eau. Il se précipite un corps huileux qu'on recueille. La solution aqueuse est neutralisée par du carbonate de sodium et agitée avec de l'éther. Le liquide éthéré est additionné de l'huile déjà recueillie, puis desséché sur du chlorure de calcium et enfin distillé au bain-marie. Le résidu, rectifié, passe totalement vers 210°, point d'ébullition de l'éther benzoïque.

Une partie de cet éther a été saponifiée, le benzoate obtenu a été transformé en sel d'argent, lequel a été analysé.

	Trouvé.	Théorie.
Ag %.....	46.97	47.16

La cyanacétophénone se dédouble donc, dans les conditions ci-dessus, suivant l'équation



L'éther acétique n'a pas été isolé, il est vrai; les quantités de cyanacétophénone mises en œuvre étant trop faibles, mais le dédoublement ne saurait se concevoir autrement.

N° 97. — Sur l'éther cyanacétique; par M. Alb. HALLER.

Dans une série de recherches, faites seul ou en collaboration, j'ai démontré que l'introduction du cyanogène dans des molécules neutres renfermant un radical CH^3 compris entre deux groupes $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, ou entre un groupe $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et un radical CO , ou même entre un groupe CO et un atome de carbone quaternaire, imprimait à ces corps une fonction acide, ou le rendait tout au moins susceptible de se combiner directement aux alcalis.

Il en est ainsi de l'éther acétylcyanacétique $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; de l'éther cyanomalonique $\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ (\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2 \end{smallmatrix}$; de l'éther benzoylecyanacétique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$; du camphre cyané $\text{C}^9\text{H}^{14} < \begin{smallmatrix} \text{CH}.\text{CAz} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$.

Dans un travail récent sur la cyanacétophénone, j'ai en outre démontré que le groupe CH^3 compris entre CO et CAz était également susceptible d'échanger son hydrogène contre du métal. Ainsi cette acétone cyanée forme un dérivé argentique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CHAgCAz}$, parfaitement défini. Elle se dissout en outre très facilement dans les alcalis.

La fonction de cette cyanacétophénone m'a suggéré l'idée de rechercher si l'éther cyanacétique, qui renferme un groupe méthyle compris entre CAz et $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, n'est pas susceptible d'échanger de l'hydrogène contre du métal. Dans ce but, on a traité 11 grammes d'éther cyanacétique, étendu de son volume d'alcool absolu, par 2,3 de sodium dissous dans 30 grammes du même alcool. Au bout d'un instant il s'est formé un magma volumineux et blanc qu'on a étendu sur des plaques de porcelaine poreuse et qu'on a séché dans le vide sous une cloche à acide sulfurique. L'analyse de ce produit a donné les nombres suivants :

Matière desséchée dans le vide.....	0,4018	
SO^4Na^2 trouvé	0,2125	
		Théorie
	Trouvé.	pour $\text{CHNa} < \begin{smallmatrix} \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$.
Na %.....	17.14	17.08

Ce dérivé a donc pour formule $\text{CHNa} < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$. Il est presque insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'eau qui le décompose

avec mise en liberté de soude caustique. Exposé à l'air il en attire facilement l'humidité et l'acide carbonique, comme le fait le camphocyanate de soude.

En augmentant, dans la préparation ci-dessus, la quantité d'alcool absolu, de manière à empêcher la précipitation du dérivé sodé, on obtient une liqueur qui permet de préparer d'autres composés métalliques, par double décomposition.

Le dérivé argentique formé dans ces conditions est légèrement jaunâtre et brunit facilement au contact de la lumière. Chauffé au sein de l'eau, il noircit.

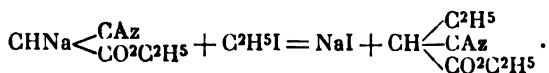
Le sel de cuivre est bleu verdâtre et devient gris, quand on le chauffe avec de l'eau.

Le sel de zinc est blanc.

Il n'a pas été possible jusqu'à présent de faire l'analyse de ces corps; quand on les lave avec de l'eau, pour les débarrasser du sel de soude qui les imprègne, ils se dissocient avec mise en liberté d'éther cyanacétique.

Quand on traite une solution alcoolique d'éther cyanacétique sodé par de l'iodure d'éthyle, la liqueur ne tarde pas à se troubler et à laisser déposer de l'iodure de sodium. Abandonnée à elle-même, elle se colore peu à peu en vert foncé. Si l'on chasse l'alcool par distillation et qu'on précipite le résidu par l'eau, il se sépare une huile foncée qu'on recueille et qu'on dessèche sur du chlorure de calcium. Rectifié, cet éther passe vers 210-215°.

Dans cette réaction, il s'est sans aucun doute formé de l'éther éthylcyanacétique :



Cette propriété de l'éther cyanacétique nous permettra, je l'espère, de préparer toute une série de corps qui résulteront de la substitution de radicaux alcooliques ou de radicaux acides à l'hydrogène du groupe CH^2 de la molécule $\text{CH}^2 \begin{array}{c} \text{CAz} \\ \diagup \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$.

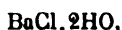
Ainsi un essai préliminaire nous a déjà permis d'obtenir de petites quantités d'éther acétylcyanacétique, en traitant de l'éther cyanacétique sodé par du chlorure d'acétyle. Nous sommes occupés, en ce moment, M. Held et moi, à en préparer de plus grandes quantités, pour le comparer avec celui que nous avons obtenu en partant de l'éther acétylacétique sodé et du chlorure de cyanogène.

N° 98. — Sur les hydrates de chlorure de baryum;
par M. H. LESCŒUR.

I. — Les systèmes constitués par le chlorure de baryum et l'eau offrent à 100° les tensions suivantes :

Solution saturée, environ.....	664 ^{mm}
BaCl + 2,00 HO, sel cristallisé.....	620
BaCl + 1,90 HO, sel effleuri.....	626
BaCl + 1,20 HO, sel effleuri.....	615
BaCl + 0,94 HO, sel très effleuri.....	272
BaCl + 0,18 HO, sel presque anhydre.....	270

Deux hydrates définis sont évidents : l'hydrate ordinaire



et le monohydrate



Ce dernier ne se trouve pas ordinairement mentionné dans les ouvrages de chimie. Pourtant son existence a été indiquée par M. J. Thomsen, qui a vu que l'addition successive au chlorure anhydre de 2 molécules d'eau dégageait des quantités de chaleur inégales (1), et par M. W. Müller-Erzbach (2) qui a observé, avec l'hydrate cristallisé, que le départ de 2 molécules d'eau se faisait avec des vitesses différentes.

On voit pourquoi l'hydrate BaCl, HO ne peut être obtenu en abandonnant à la température de 100° le sel cristallisé. Dans ces conditions, la déshydratation va jusqu'au chlorure anhydre.

Le monohydrate se produit avec facilité quand on place le sel hydraté ordinaire dans une étuve réglée à 60 ou 65°. A cette température, $\text{BaCl}, 2\text{HO}$ s'effleurit assez rapidement, tandis que BaCl, HO s'effleurit à peine ou demeure inaltéré, suivant l'état hygrométrique.

II. — A la température ordinaire, le chlorure de baryum cristallisé ne s'effleurit pas, même sur l'acide sulfurique moyennement concentré, ce qui est l'indice d'une tension de dissociation très faible. Au contraire, placé dans l'air humide, il prend de l'eau. Un échantillon abandonné sous une cloche humide, à des températures inférieures à 10°, pendant les mois de décembre 1886 et janvier 1887, a augmenté de poids d'une manière continue, tout en restant parfaitement sec. Il avait gagné 4,5 0/0 de son poids

(1) J. THOMSEN, *Recherches thermochimiques*, t. 3, p. 160.

(2) W. MÜLLER-ERZBACH, La Constitution des sels hydratés, d'après leurs tensions de dissociation à la température ordinaire (*Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. 19, p. 127).

en eau quand on a mis fin à l'expérience. Les tensions ont été à $+10^{\circ}$.

BaCl + 2,00 HO, tension inférieure à.....	mm 2,7
BaCl + 2,25 HO, environ.....	7,5
BaCl + 2,40 HO.....	7,5
BaCl + 2,61 HO.....	7,4

Cette expérience ne peut être interprétée que par l'existence au-dessous de $+10^{\circ}$ d'un nouvel hydrate défini, contenant plus de 2 équivalents d'eau. La détermination de la formule de ce composé, par l'examen de la proportion totale de l'eau qu'il peut fixer, est impraticable, en raison de la grande lenteur avec laquelle s'opère cette absorption; mais on peut résoudre la question par des considérations d'une autre nature.

On sait que les solutions sursaturées de chlorure de calcium par l'addition de chlorure de baryum ordinaire laissent immédiatement cristalliser du chlorure de calcium à 6 équivalents d'eau, fait observé par M. Lefebvre (1), qui n'en a point trouvé d'explication satisfaisante.

L'hypothèse d'un hydrate $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{HO}$ isomorphe avec $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{HO}$ rend compte du phénomène de la façon la plus nette, en même temps qu'elle complète les analogies qui existent entre les chlorures de baryum, de strontium et de calcium.

Je pense donc que le nouvel hydrate est



Il en existerait toujours des traces, incomplètement dissociées dans le chlorure de baryum à la température ordinaire.

III. — Le chlorure de baryum fournirait, en résumé, les hydrates suivants :

Chlorure de baryum monohydraté.....	$\text{BaCl}_2 \cdot \text{HO}$
— bihydraté.....	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{HO}$
— hexahydraté.....	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{HO}$

Les tensions de dissociation de ces composés varient à peu près comme il suit :

Températures.	$\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{HO}$.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{HO}$.		$\text{BaCl}_2 \cdot \text{HO}$.
		mm	mm	
5°	5,4	"	"	"
10°	7,5	"	M. Pareau (2)	"

(1) E. LEFEBVRE, Note sur la sursaturation du chlorure de calcium (*Comptes rendus*, t. 70, p. 684).

(2) A.-H. PAREAU, Sur les tensions de dissociation des sels hydratés (*Ann. de Poggendorff*, nouvelle série, t. 4, p. 59).

Températures.	BaCl, 6H ₂ O.	BaCl, 2H ₂ O.		BaCl, HO.
		mm	mm	mm
30°	"	5,7	4,0	"
40°	"	10,5	14	"
50°	"	"	27	"
60°	"	60	"	"
80°	"	208	"	50,5
100°	"	629	"	271

N° 29. — Sur les dérivés de l'érythrène; par MM. Édouard GRIMAUD et Charles CLOËZ.

En soumettant à l'action du brome les produits de la distillation sèche de l'alcool amylique, M. Caventou a isolé un tétrabromure cristallisé, fondant à 110-115°; plus tard, il obtint un bromure de même formule, fusible à 115-116°, en traitant par le brome les parties les plus volatiles des huiles condensées dans la préparation du gaz comprimé, bromure dont M. S. Cloëz avait déjà indiqué la formation, mais qu'il n'avait pas analysé, en même temps qu'il signalait, dans les huiles de gaz, la présence du butylène (1). M. Caventou ayant dit que l'hydrocarbure des huiles de gaz était identique ou isomérique avec le crotonylène qu'il avait préparé plusieurs années auparavant, en soumettant le butylène bromé à l'action de l'éthylate de sodium, les chimistes en supposèrent l'identité et donnèrent au carbure des huiles de gaz le nom de crotonylène; mais l'étude attentive des mémoires aurait dû empêcher cette confusion, car le crotonylène dérivé du butylène bromé ne fournit qu'un bibromure liquide, bouillant entre 148-158°, et ne donne pas de tétrabromure fusible à 115°. Enfin, Henninger, en réduisant l'érythrite par l'acide formique, a obtenu un hydrocarbure, l'érythrène C⁴H⁶ dont le tétrabromure, fusible à 115-116°, lui a paru probablement identique avec le bromure dérivé des huiles de gaz. M. Beilstein a admis cette identité et a donné à l'érythrène le nom de *vinyl-éthylène* qui indique sa constitution CH²=CH-CH=CH² en réservant exclusivement le nom de crotonylène à l'hydrocarbure mal défini qui provient du butylène bromé (2).

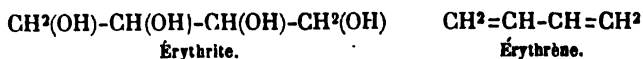
Henninger ayant supposé l'identité de l'érythrène et du carbure des

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 40, p. 1.

(2) M. Prunier a obtenu un tétrabromure fusible à 113-115° par l'addition de brome au carbure C⁴H⁶, formé dans l'action réciproque de l'éthylène et de l'acétylène à la chaleur rouge. Il paraît se confondre avec le bromure des huiles de gaz; néanmoins M. Beilstein regarde cet hydrocarbure comme étant l'éthylacétylène CH³-CH²-C≡CH.

huiles de gaz, seulement d'après le point de fusion et l'apparence cristalline des tétrabromures, nous nous sommes proposé, dans ce travail, de décider si les tétrabromures possédaient le même ordre de réaction, et si le carbure C^4H^6 des huiles de gaz était le même que le carbure dérivé de l'érythrite. Ce travail préliminaire était indispensable, parce que nous voulions voir si le carbure des huiles de gaz pouvait être pris comme point de départ pour la synthèse de l'érythrite dont nous sommes actuellement occupés.

Les recherches suivantes montrant que le carbure des huiles de gaz est identique avec l'érythrène d'Henninger, et constitue le vinyl-éthylène, il nous semble préférable de donner à cet hydrocarbure le nom d'érythrène qui rappelle ses relations avec l'érythrite :



Action de la chaleur sur les tétrabromures. — Le tétrabromure $C^4H^6Br^4$ que nous avons préparé au moyen des huiles de gaz, fond à 116° ; presque insoluble à froid dans l'alcool à 85° , il en exige 20 parties pour se dissoudre à l'ébullition, et s'en sépare, soit à l'état d'aiguilles, soit à l'état de lames légères et nacrées; il est très soluble dans l'éther, et possède tous les caractères extérieurs du bromure préparé par S. Cloëz et par M. Caventou.

Il distille facilement avec la vapeur d'eau. Soumis à l'action de la chaleur sèche, il distille entre 260 et 270° , en ne laissant qu'un faible résidu charbonneux et ne dégageant que de petites quantités d'acide bromhydrique. Le produit de la distillation condensé dans le récipient, et dont le poids est sensiblement égal à celui du tétrabromure mis en réaction, est un mélange de tétrabromure inaltéré et d'un nouveau corps beaucoup plus fusible, que l'on sépare au moyen de l'éther de pétrole, qui dissout très peu le tétrabromure; par plusieurs cristallisations dans ce solvant, on isole le nouveau composé en cristaux fusibles à $37^\circ,5$, présentant la même composition que le tétrabromure, et qu'on peut appeler provisoirement *isobromure d'érythrène*, tant que sa constitution ne sera pas définitivement établie.

Le tétrabromure préparé au moyen de l'érythrite se comporte de la même façon; il passe facilement avec la vapeur d'eau, et quand il est soumis à la distillation sèche, il donne de même du tétrabromure inaltéré et le corps fusible à $37^\circ,5$.

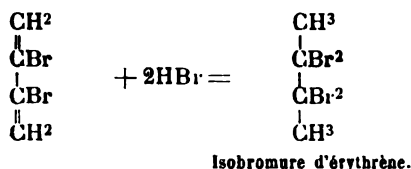
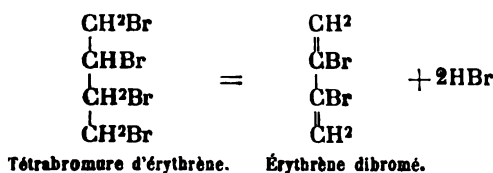
Isobromure d'érythrène $C^4H^6Br^4$. — Ce composé, dont nous venons d'indiquer le mode de formation, se présente, après cristal-

lisation lente dans l'éther de pétrole, sous forme de belles tables transparentes et volumineuses; il fond à 37°, 5; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, et l'éther de pétrole.

0,1500 de matière ont donné AgBr 0,301 contenant Br 0,12807.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁶ Br ⁴ .
Br %/0.....	85.33	85.56

Sa formation dans la distillation sèche du tétrabromure d'érythrène, paraît due à la séparation de ce tétrabromure en érythrène dibromé et acide bromhydrique qui se recombinent ensuite.



MM. Ciamician et P. Magnaghi (1) ont déjà isolé ce composé dans des conditions qui ne leur ont pas permis d'établir sa formule; ayant obtenu, au moyen du pyrrol, un hydrocarbure, le pyrrolène C⁴H⁶, qui leur paraissait identique avec l'érythrène d'Henninger, ils ont préparé celui-ci pour le comparer au pyrrolène, et ont trouvé que les deux hydrocarbures fournissent le même tétrabromure; mais, en voulant purifier le tétrabromure d'érythrène par distillation, ils ont rencontré un corps fusible à 39-40°, qui leur a paru être, soit un isomère C⁴H⁶Br⁴, soit un corps C⁴H⁴Br⁶; ces chimistes n'ont pas vu que ce composé ne provient pas de la réduction de l'érythrite, mais qu'il prend naissance par transformation isomérique du tétrabromure d'érythrène.

Le composé de MM. Ciamician et Magnaghi, dont ils ont indiqué la forme cristallographique, est identique avec celui que nous a fourni la distillation sèche du tétrabromure.

Action de la potasse alcoolique. — Le tétrabromure dérivé de l'érythrite, celui des huiles de gaz, et l'isobromure fusible à 37°, 5,

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 19, p. 569.

se comportent de la même façon, quand on les chauffe avec de la potasse alcoolique.

Après une ébullition d'une demi-heure au réfrigérant ascendant, la réaction est terminée et a donné naissance à du bromure de potassium, en même temps qu'à de l'érythrène dibromé, qui passe avec l'alcool quand on distille le mélange au bain-marie. La solution alcoolique, additionnée d'eau, laisse déposer des gouttelettes huileuses, qui, au bout de quelques minutes, se transforment en une matière solide et amorphe. Si l'on agite avec de l'éther la solution alcoolique, au moment où elle vient d'être additionnée d'eau, l'éther s'empare de l'érythrène dibromé, mais par simple évaporation de l'éther à l'air libre, même dans l'obscurité, l'érythrène dibromé se polymérise aussitôt qu'il a perdu son solvant, et se transforme en une substance insoluble blanche et amorphe, se détruisant par la chaleur sans entrer en fusion.

Matière.....	0,153		
AgBr.....	0,2712		
Br.....	0,1154		
		Trouvé.	Calculé pour $n(C^4H^4Br^2)$.
Br $\%$	75.42	75.47	

L'érythrène dibromé ne paraît donc pouvoir exister qu'en présence de son solvant.

Si l'on ajoute de l'eau de brome à sa solution alcoolique, ou du brome à sa solution étherée, celui-ci est avidement absorbé. Le produit de la réaction est formé pour la plus grande partie de dibromure d'érythrène dibromé, mélangé d'un peu de tétrabromure dibromé.

Le dibromure d'érythrène dibromé $C^4H^4Br^2$, Br^2 est en aiguilles très solubles dans l'alcool, l'éther, et l'éther de pétrole; par évaporation lente dans ce dernier solvant, il peut fournir des prismes assez gros; il fond à 67° .

Matière.....	0,183		
AgBr.....	0,3692		
Br.....	0,1571		
		Trouvé.	Calculé pour $C^4H^4Br^2, Br^2$.
Br $\%$	85.85	86.02	

Quant au tétrabromure dibromé, $C^4H^4Br^2, Br^2$, il est en plaques

nacrées, très peu solubles dans l'éther; il fond, en noircissant, à 170°.

Matière.....	0,1705
AgBr.....	0,3621
Br.....	0,15407

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^6Br^2$.
Br %.....	90.36	90.22

Dibromure d'érythrène $C^4H^6Br^2$. — Les parties les plus volatiles des huiles du gaz comprimé, renferment, outre l'érythrène, une grande quantité de butylène, dont la présence a été indiquée en 1868 par S. Cloëz; aussi, quand on les additionne d'un excès de brome, on obtient des bromures liquides de butylène, et principalement du bromure d'éthyl-vinyle. Nous en avons obtenu de grandes quantités dans nos essais, car nous avons opéré sur plus de 120 litres d'huiles de gaz comprimé que M. Hugon a eu l'obligeance de mettre à notre disposition.

Même en fractionnant souvent les carbures distillés avant 25°, on obtient toujours un mélange d'érythrène et de butylène, qu'il n'est pas possible de séparer.

Dans l'intention d'obtenir le dibromure, nous avons ajouté 180 grammes de brome à 60 grammes de ces huiles, c'est-à-dire un peu moins d'une molécule de brome pour la formule C^4H^6 ou C^4H^6 et nous avons soumis les bromures à la distillation fractionnée. Les premières portions qui passent avant 170°, surtout à 166-170° (bromure d'éthyl-vinyle), ne renferment que de petites quantités de bromure d'érythrène, car elles ne fixent que peu de brome; mais, celles qui passent entre 185-190° et surtout entre 190-200°, absorbent le brome en s'échauffant fortement, et fournissent du tétrabromure cristallisé, mêlé de bromures huileux. Le dibromure d'érythrène distille donc principalement entre 190 et 200°, mais on ne peut répéter les distillations fractionnées pour le débarrasser des bromures étrangers, car, à chaque distillation, il dégage de l'acide bromhydrique, et laisse une petite quantité de résidu charbonneux.

Nous avons commencé l'étude de la saponification des deux bromures d'érythrène, et obtenu des produits de dédoublement dont nous sommes occupés en ce moment.

N° 100. — Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures; par M. ISTRATI.

En 1834, dix ans après la découverte de la benzine, Mitscherlich observa le premier que ce corps se dissout entièrement à froid

dans l'acide sulfurique fumant, ou même dans l'acide concentré. C'est ainsi que, le premier, il obtint un dérivé sulfoné, l'acide phénylsulfureux ou plutôt phénylsulfonique $C^6H^5-SO^3H$.

Ce n'est que bien plus tard, en 1867, que MM. Otto et L. Brunner, en partant du C^6H^5Cl que Laurent et Gerhardt avaient obtenu dès 1849, préparèrent, par le même procédé, le dérivé sulfoné $C^6H^4Cl_{(1)}-SO^3H_{(1)}$. Bientôt on obtint les trois isomères de position, de même que quelques-uns de leurs dérivés.

Grâce aux nombreux travaux de M. Beilstein, on a fait un pas en avant, et, en 1874, MM. Beilstein et Kurbatow ont obtenu les trois isomères possibles du dérivé dichloré : $C^6H^3Cl_2-SO^3H$.

Les mêmes chimistes obtinrent un dérivé sulfoné d'une benzine trichlorée $C^6H^3Cl_3_{(1,2,4)}-SO^3H$.

Quant aux dérivés sulfonés des benzines tétrachlorées ou de la benzine pentachlorée, je ne sais pour quelle raison on n'avait pas essayé de les préparer. C'est d'autant plus curieux, qu'on a déjà préparé les corps bromés correspondants de même que beaucoup de leurs dérivés.

Disposant d'une assez grande quantité de benzine tétrachlorée (1.2.4.5), de même que de benzine pentachlorée, j'ai essayé dès le mois de janvier d'obtenir leurs dérivés sulfonés.

D'après ce que nous connaissons sur les corps sulfonés correspondants déjà obtenus, je croyais la réaction facile et les corps possibles, mais j'ai vu bientôt que la réaction changeait, qu'elle devenait très compliquée dès qu'on partait des benzines chlorées supérieures. Voici quelle est la manière dont j'ai opéré et quels sont les corps obtenus.

Dans un ballon à long col et d'une capacité de trois litres, terminé par un tube abducteur courbé et incliné comme pour les appareils à distillation et débouchant par l'extrémité libre dans une petite fiole, j'ai mis ensemble 300 grammes C^6HCl_5 ayant passé à la rectification fractionnée juste à 277° , avec deux litres d'acide disulfurique (acide de Nordhausen). Le ballon ayant été placé sur une toile métallique, était chauffé par deux becs Bunsen. Le tout était placé dans un grand cristalliseur en porcelaine pour éviter la perte de la substance en cas d'accident.

L'appareil était journellement chauffé de sept à huit heures. On observa immédiatement que l'acide prenait une teinte rouge foncé et qu'en même temps se produisait de l'eau et de l'anhydride sulfureux. L'eau distillait et se condensait dans le tube abducteur et dans la petite fiole avec très peu de benzine pentachlorée, car

elle se condensait dans le long col du ballon et retombait ainsi sur l'acide disulfurique, ne pouvant pas distiller.

L'eau condensée avait un volume variant entre 100-150 centimètres cubes dans les différentes réactions. *Cette eau contenait une grande quantité d'acide chlorhydrique.*

Le gaz sulfureux se dégage en quantité assez grande pour qu'on s'en aperçoive à quelque distance de l'appareil.

Après quinze jours, on décante à froid l'acide et on ajoute un autre volume qu'on fait bouillir encore pendant quinze jours. Après ce laps de temps presque tout le corps chloré ayant disparu, j'ai pris tout l'acide, qui était d'une belle couleur rouge foncé et je l'ai fait lentement couler dans un grand vase contenant de l'eau distillée. Un abondant précipité rouge marron se déposait, tandis que le liquide restait incolore. On n'a pas observé la moindre quantité de charbon dans aucune expérience. On filtre. Dans le liquide filtré, concentré, neutralisé par le carbonate de baryum et filtré à chaud, on ne trouve, après une nouvelle concentration, pas la moindre quantité de dérivé sulfoné.

Le précipité rouge marron, après avoir été bien lavé à l'eau distillée froide, est dissous dans la soude ou la potasse. Il se dissout totalement, très vite, et donne une solution d'un beau rouge foncé.

Pour obtenir la matière colorante pure, on filtre de nouveau et on précipite par l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré. Le précipité obtenu étant filtré, on le lave à l'eau distillée froide. Ce corps, séché dans l'étuve à 60°, se contracte, devient brillant, d'un aspect métallique et d'un reflet vert noirâtre. Il ne cède à l'eau bouillante, dans laquelle il est complètement insoluble, que des traces d'une substance cristalline, incolore.

Le corps est soluble à froid, et surtout à chaud, dans l'alcool concentré ; il est très peu soluble dans l'éther et le chloroforme, de même que dans le sulfure de carbone. Il est complètement insoluble dans la benzine. Chose importante, la solution alcoolique concentrée qu'on obtient à chaud n'est pas modifiée par le refroidissement ; le corps dissous à chaud n'est point précipité. Est-ce à une combinaison que nous avons affaire ?

Je ne saurais le dire. Ce corps paraît être, d'après sa solubilité dans l'alcool, un mélange de deux corps dont le second est beaucoup moins soluble que le premier. La solution est d'un dichroïsme parfait, rouge cerise par transmission et vert jaunâtre par réflexion. Le pouvoir colorant du corps est extrêmement intense. Il suffit d'en dissoudre un gramme dans un demi-litre d'alcool, pour avoir une solution d'une coloration intense. Cette solution colore en

quelques minutes le papier, les tissus et surtout la soie avec la plus grande facilité ; la coloration est d'un beau rouge clair.

Ce corps ne cristallise pas dans l'alcool et il n'est pas fusible. Il brûle sur la lame de platine rougi et laisse un charbon qui ne disparaît qu'au rouge intense. Il ne contient pas de soufre, et voici sa teneur en chlore :

Matière employée.....	0,8022
AgCl.....	1,1947
Chlore %.....	36,828

Le sel de potassium est d'un beau brun foncé, à reflet métallique très facilement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une couleur rouge foncé, non dichroïque et qui donne facilement, par double décomposition, des sels avec l'argent, le Ba, Fe, Sn, Hg, Al, Mg, Cd, Ni, etc.

Tous ces sels sont d'un beau rouge clair ou foncé et insolubles dans l'eau, excepté le sel d'argent qui noircit très vite et le sel de mercure au maximum, qui ne s'obtient qu'après quelques jours de contact. Ce corps paraît donc bénéficier de la fonction acide ou phénolique.

Je donne le nom de *Francéine* à ce corps, qui sera le chef d'une série de matières colorantes, actuellement à l'étude, et sur lesquelles je me réserve de revenir plus tard.

La francéine est facilement attaquée, même à froid, par l'acide azotique fumant qui la décolore et la dissout, surtout à chaud. Si l'on chauffe ce corps avec de l'acide azotique fumant dans un tube scellé à la lampe, pendant six heures, à 150-180°, on obtient de magnifiques cristaux incolores. Cette remarque a été faite par M. le Dr Babès qui s'est chargé de la partie analytique de ce travail. Je tiens à l'en remercier ici.

Cette matière colorante possède des propriétés colorantes beaucoup plus intenses que la solution alcoolique d'éosine ; une solution au $\frac{1}{500}$ correspond, comme puissance colorante, à la solution d'éosine à 1 0/0. Appliquée à la coloration des préparations histologiques, elle paraît réunir, d'après M. Marinesco, les qualités électives de l'éosine et de l'hématoxyline.

Dans la réaction productrice de ce corps, j'ai substitué l'acide sulfurique concentré à l'acide disulfurique. La réaction est plus commode, car les gouttes d'eau qui retombent dans l'appareil n'entraînent pas la rupture du ballon.

Le rendement me paraît supérieur, et je crois que le corps qu'on

obtient est absolument le même que le premier. Il n'y a qu'une seule différence: c'est qu'en même temps il se produit une autre matière colorante rouge, qui est soluble dans l'eau chaude, et qui s'obtient par l'évaporation; ce nouveau corps se présente sous la forme de lamelles miroitantes d'une couleur vert rougeâtre très foncé.

Ce corps est beaucoup plus soluble que la francéine, ce qui nous porte à croire que le corps non soluble dans l'eau est le même, ou tout au moins un isomère de la francéine; c'est, en outre, le résultat du dosage du chlore dont je donne l'analyse ci-après :

Matière employée.....	0,856
AgCl.....	1,2559
Chlore %.....	36,281

Le dérivé sulfoné manque également dans cette réaction.

J'ai étudié ensuite la réaction qui se passe avec le dérivé tétrachloré.

Ayant pris 200 centimètres cubes de benzine tétrachlorée (1.2.4.5) parfaitement rectifiée avec l'appareil Lebel-Henninger, et passant après cinq rectifications entre 248-246°, je l'ai introduite avec 1,200 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré dans un appareil identique au premier.

Après douze jours d'ébullition (108 heures), presque toute la masse étant dissoute, j'ai procédé aux mêmes opérations que dans le premier cas. Il faut remarquer que le gaz sulfureux se dégage en plus grande quantité, tandis que l'acide chlorhydrique et l'eau se présentent dans les mêmes conditions. Le dérivé sulfoné n'a pas été obtenu non plus dans ce cas.

En se précipitant, la matière colorante retient une substance incolore, volatile et facilement sublimable à 100°, en fines aiguilles, d'une odeur aromatique comparable à celle de l'acide benzoïque obtenu par sublimation. La substance cède cette matière, qui n'est qu'en petite quantité, à l'eau bouillante. Le corps est d'un rouge brun, facilement soluble dans les alcalis; une bonne partie est très soluble dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool, auquel il communique un faible dichroïsme brun clair par transmission et vert sale par réflexion.

Ce corps est bien moins chloré que le second.

	Substance chlorée très soluble dans l'alcool.	Substance moins soluble.
Matière employée.....	0,4123	0,7648
AgCl.....	0,5529	1,19824
Chlore %.....	33,121	36,719

La première se ramollit vers 100°.

Ces réactions, conduisant à des substances colorantes nouvelles et multiples, prouvent qu'il s'agit d'une réaction générale. Il était très intéressant de savoir si l'on pouvait obtenir quelque chose de semblable avec les benzines non chlorées.

M. Georgesco, auquel j'ai conseillé de rechercher un dérivé disulfonique de la benzine trichlorée (1.3.5), a obtenu le corps sulfoné décrit par Beilstein et Kourbatow (1), et il a observé en outre que, pendant cette réaction, il se produit en assez grande quantité une matière colorante qui reste dissoute dans l'acide sulfurique; elle peut être précipitée de cette solution par l'eau et purifiée par le procédé qui nous a servi pour la francéine. Cette matière colorante, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, est faiblement dichroïque. La dissolution alcoolique est d'un marron rougeâtre clair. Le corps est infusible, noirâtre, et d'aspect métallique.

Dans une prochaine note, j'espère pouvoir établir la formule de constitution de la francéine et des autres substances colorantes obtenues par la même réaction générale.

La production de l'eau n'a rien de surprenant. Ce qui est particulièrement intéressant, c'est la production de SO_2 , et surtout de la grande quantité d'acide chlorhydrique qui se forme pendant la réaction. Il est probable que, sous l'influence de l'acide sulfurique ou disulfurique, qui paraît jouer un rôle oxydant, une partie du chlore quitte la molécule du noyau benzénique.

Cette réaction est dominante avec les benzines chlorées supérieures; elle est secondaire avec les benzines moins chlorées, où on obtient de préférence les dérivés sulfonés. Avec la benzine trichlorée (1.3.5), les deux réactions marchent de front. J'ai essayé la même réaction avec le dérivé pentachloré et l'acide orthophosphorique, mais je n'ai rien obtenu.

Pour me rendre bien compte de cette action de l'acide sulfurique, non seulement sur l'hydrogène qui reste dans la molécule, mais encore sur le chlore qu'il élimine en partie, j'ai pris 20 grammes du corps $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{-AzO}_2$ obtenu d'après l'indication de M. Jungfleisch, et j'ai fait réagir dans les mêmes conditions l'acide sulfurique concentré.

L'acide se colore lentement au fur et à mesure que le corps nitré disparaît. De l'eau et de l'acide chlorhydrique se dégagent en assez

(1) α -trichlorbenzolsulfonsäure (*Handbuch der org. Chemie*, von D^r Beilstein, 18^e Lieferung, p. 86; 1888).

grande quantité, tandis qu'il ne se dégage qu'une petite quantité de SO^2 .

Dans l'eau, je n'ai pas trouvé d'une manière certaine la présence de l'acide azotique. Après dix jours d'ébullition, l'acide dilué par l'eau laisse déposer un splendide précipité rouge cramoisi qui n'est pas soluble dans les alcalis. Ce corps se dissout à chaud dans l'alcool, mais se reprécipite immédiatement par le refroidissement. Voilà deux caractères par lesquels il diffère de la francéine et des autres corps colorants similaires.

Il est très dichroïque en solution alcoolique faible, d'un jaune d'or par réflexion, et rouge clair par transmission.

Cette réaction générale nous paraît très intéressante, et les corps qui en dérivent feront l'objet d'une prochaine communication.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale de Bucharest.)

N° 101. — Sur quelques dérivés nitrés des éthylbenzines chlorées; par M. ISTRATI.

En soumettant le dérivé éthylé de la benzine paradichlorée $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2_{(1.4)} - \text{C}^2\text{H}^5_{(2)}$, que j'avais obtenu par l'action de l'éthylène sur la benzine paradichlorée en présence du chlorure d'aluminium (1), à l'action de l'acide azotique fumant, associé à l'acide sulfurique concentré et faisant bouillir dans un appareil à reflux pendant six jours (environ 50 heures), en ayant soin d'ajouter chaque jour de l'acide azotique, tout le corps liquide a été nitré et transformé en une masse solide, cristalline, et totalement soluble à chaud dans le mélange acide.

J'avais nitré ainsi 78 grammes de substance pure, bouillant à $212-214^\circ$: le rendement est presque théorique. En ajoutant beaucoup d'eau, tout le corps se précipite et on peut le laver à grande eau sur le filtre, vu son peu de solubilité dans l'eau froide. Ce corps nitré est parfaitement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther, dans la proportion de 1 pour 2.

Par le dosage du chlore, j'ai vu que nous avons affaire à un mélange. Le meilleur moyen pour séparer les corps purs consiste à traiter ce mélange par l'eau bouillante. C'est ainsi que j'ai pu isoler les deux corps suivants :

1° $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^2_{(1.4)}(\text{AzO}^2) - \text{C}^2\text{H}^5_{(2)}$. — Corps facilement soluble dans l'eau chaude, soluble à froid dans la proportion de 1 gramme pour

(1) ISTRATI, Sur les éthylbenzines chlorées (*Annales de Chimie et de Physique*, décembre 1885, p. 475-505).

1,400 centimètres cubes à 20°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther. Il se présente sous forme de lamelles cristallines, fusibles à 175°. Le dosage du chlore nous a donné :

Matière employée.....		0,4146
AgCl.....		0,5494
	Trouvé.	Calculé.
Chlore %.....	32.284	32.27

Ce corps, en solution aqueuse, est faiblement acide, ne précipite point les sels de plomb et n'est pas oxydé à froid par le $Mn^{+3}O^{+2}K^{+}$. Dans sa solution aqueuse, on obtient immédiatement, par la solution du $Fe^{+2}Cl^{+6}$, un précipité abondant, blanc jaunâtre, que j'étudie en ce moment.

2° Le second corps obtenu, c'est $C^+Cl^{+2}_{(1.4)}(AzO^+)^3-C^+H^+_{(2)}$. Il est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Il se présente sous la forme de petits cristaux groupés. Les cristaux sont durs et fondent vers 195° en se décomposant. Avec la solution alcoolique après douze heures, on obtient un précipité peu abondant par la solution aqueuse de $Fe^{+2}Cl^{+6}$.

Le dosage du chlore nous a donné :

Matière employée.....		0,8198
AgCl.....		0,8253
	Trouvé.	Calculé.
Chlore %.....	24.892	25.35

En soumettant 100 grammes du corps $C^+H^+Cl^{+2}_{(1.4)}(C^+H^+)^2$ bouillant à 244-246° (1) à l'action de 500 centimètres cubes d'acide nitrique fumant dans un appareil à reflux, et en faisant bouillir pendant douze heures, presque toute la substance liquide a été nitrée. L'attaque commence à froid et devient très active à chaud. En ajoutant un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré à parties égales, et après une nouvelle ébullition de douze heures, tout le corps est devenu solide et complètement soluble à chaud dans le mélange acide. On filtre après avoir précipité par beaucoup d'eau, et le corps, lavé à plusieurs reprises par l'eau chaude, nous a donné au dosage du chlore le résultat suivant :

Matière employée.....		1,6355
AgCl.....		1,6398
	Trouvé.	Calculé.
Chlore %.....	24.748	24.232

(1) Loc. cit.

Mais ce corps est un mélange de deux isomères, facilement séparables par des cristallisations répétées dans l'alcool chaud. Le moins soluble se dépose en cristaux blancs, durs, solubles dans l'éther. Il fond à 82°. L'analyse nous donne pour le chlore :

Matière employée	0,4354	
AgCl	0,1044	
	Trouvé.	Calculé.
Chlore %	23,753	24,232

Le corps plus soluble dans l'alcool cristallise à la longue sur l'acide sulfurique en cristaux très durs et fusibles à 150°.

Ce corps a une forte odeur aromatique, surtout en solution alcoolique non concentrée, et qui ressemble beaucoup à celle du musc.

(Travail fait au laboratoire de chimie médicale de Bucharest.)

N° 102. — Sur l'hydratation du diallyle; par A. BÉNAL (1).

Le diallyle est un carbure tétratmique, dont la synthèse a été faite par MM. Berthelot et de Luca (2). Le procédé synthétique est, au reste, le procédé de préparation de ce corps.

Le but de ce travail est de montrer que l'on range dans les carbures acétyléniques, ou plutôt dans les carbures de la formule C^mH^{2m-2} , une série de corps qui doivent en être séparés. Si en effet, au point de vue des recherches bibliographiques, cette façon de les classer présente de grands avantages, au point de vue physique, au contraire, elle n'offre que des déboires, rapprochant des corps de fonction absolument différente.

On sait qu'on l'obtient par l'action du sodium, de l'alliage d'étain et de sodium, ou de l'argent sur l'iodure d'allyle. Ce mode d'obtention en fixe la formule; l'iodure d'allyle est, en effet, un iodure d'alcool primaire non saturé (possédant une fonction éthylénique).

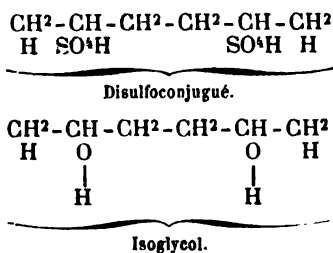
La soudure de deux allyles engendre le diallyle, carbure biéthylénique à chaîne normale $CH^2=CH-CH^2-CH^2-CH=CH^2$.

Théoriquement, l'hydratation de ce corps par l'acide sulfurique devrait conduire à un isoglycol, chaque fonction éthylénique entrant en jeu séparément pour donner un sulfoconjugué décom-

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 48, p. 296.

posable par l'eau, en engendrant un alcool secondaire, comme le montrent les formules suivantes (1) :



L'action de l'acide sulfurique sur le diallyle a été observée d'abord par MM. Berthelot et de Luca en 1856 (2). Ces savants remarquèrent que l'acide sulfurique possède la propriété de dissoudre à froid le diallyle sans qu'il se colore fortement, et ils annoncèrent qu'au bout de quelques heures une partie du carbure modifié surnage. Schorlemmer (3), en se plaçant dans d'autres conditions qui ne m'ont pas semblé bien définies, trouva que l'acide sulfurique forme des polymères bouillant au-dessus de 200°. Les observations de ces savants avaient été faites, en passant plutôt comme réaction que comme étude. En 1871, Jekyll (4) étudia l'action hydratante de l'acide sulfurique sur le diallyle. Les résultats que Jekyll a trouvés sont d'accord avec les miens, au moins quant à la partie principale, c'est-à-dire relativement à la formation d'un oxyde de diallylène, oxyde qu'il identifia avec le corps que Wurtz (5) avait obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur le di-iodhydrate secondaire de diallyle, et qu'il avait appelé pseudoxyde d'hexylène. Voici, au reste, le résumé du travail de Jekyll. Trouvant l'action de l'acide sulfurique trop énergique sur le diallyle, il étend ce dernier de son volume d'huile de paraffine bouillant de 55 à 60°, il traite par SO^4H^2 , sépare la couche inférieure qui contient la solution sulfurique de diallyle et la distille avec de l'eau. Il obtient ainsi à la distillation un liquide d'odeur de menthe, bouillant à 93°, répondant à la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}$, et qu'il identifie au pseudoxyde d'hexylène de Wurtz. Il constate sa solubilité dans l'acide sulfurique. L'oxydation lui donne de l'acide acétique et de l'acide

(1) Le résultat, à cause d'une action concomitante, n'est pas tout à fait d'accord avec la théorie.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. 48, p. 295.

(3) *Liebig's Annalen*, t. 139, p. 249.

(4) *Bulletin de la Société chimique*, t. 15, p. 233.

(5) *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. 3, p. 129.

carbonique ; l'amalgame de sodium n'a pas d'action. L'acide iodhydrique à 100° le transforme en iodure d'hexyle- β bouillant à 165-167°. Il observe encore la production de polymères du diallyle surnageant la solution aqueuse, et il avance que cette dernière ne renferme pas de dérivé sulfoconjugué. Mon travail différant aussi bien par les modes d'obtention que par certains résultats, je crois devoir donner en détail mes expériences.

Le diallyle que j'ai employé bouillait de 58 à 60°. L'hydratation est directe et se fait de la façon suivante. On ajoute goutte à goutte le diallyle dans l'acide sulfurique ordinaire refroidi dans la glace, et l'on agite de temps en temps. L'acide sulfurique se colore faiblement, tantôt en rouge soufre doré d'antimoine, tantôt en rouge peroxyde de fer hydraté. La coloration disparaît, du reste, lorsqu'on dilue l'acide avec la glace ; cette dernière est ajoutée en quantité suffisante pour produire un abaissement de température. On neutralise par une base alcaline ou alcalino-terreuse en présence de la glace. On distille alors et on sépare la couche surnageante. C'est de l'oxyde qui passe entre 92-95° ; point fixe, 93°.

Pour avoir un bon rendement, il vaut mieux se servir d'une base donnant avec l'acide sulfurique un sel soluble. Si l'on emploie une base donnant un sel insoluble, on est obligé de filtrer avant de distiller, et le précipité retient une certaine quantité d'oxyde, qu'on n'enlève pas facilement par le lavage.

La neutralisation a pour effet d'éviter la formation des polymères du diallyle.

Voici le tableau des différentes opérations, avec leurs résultats et le rendement :

POIDS du diallyle.	POIDS de SO^4H^2 .	DURÉE de l'action de SO^4H^2 .	NEUTRALISATION par	POIDS d'oxyde obtenu.	RENDEMENT pour 100.
20	43	1 heure	CaOCO^2	7,80	32
22	53	24 heures	CaOCO^2	10,20	36,3
15	35	45 minutes	KOH	13	71,43
22	55	45 minutes	$\text{BaOn}9\text{H}^2\text{O}$	"	"
30	80	45 minutes	KOH	21	57,4

Dans tous les cas, j'ai observé la production de l'acide sulfoconjugué. Dans la première expérience, après avoir neutralisé par le carbonate de chaux pur, j'ai concentré la solution aqueuse après distillation, puis traité par 2 volumes d'alcool ; le liquide filtré, puis distillé, ne précipite plus après concentration par addition d'al-

cool, mais précipite par l'oxalate et le carbonate d'ammoniaque.

J'ai, du reste, isolé le sel sulfoconjugué de chaux, de baryte et de potasse.

Dans ces deux derniers cas, on neutralise l'alcali ajouté en excès par l'acide carbonique avant le traitement à l'alcool, et on fait ensuite subir une série de traitements à l'alcool et à l'eau.

Le sel de chaux analysé a donné :

Substance	0,3860
CaSO ⁴ formé par calcination en présence de SO ⁴ H ² ..	0,1245

ce qui représente

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ¹⁰ SO ⁴) ² Ca.
CaSO ⁴ %	33.54	34.17

Le sel barytique, séché à 100°, a bruni légèrement et a donné à l'analyse :

Substance	0,8953
Sulfate de baryte par calcination avec SO ⁴ H ²	0,4350

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ¹⁰ SO ⁴) ² Ba.
BaSO ⁴ %	48.50	47.07

Le chiffre un peu trop fort s'explique par l'altération que le dérivé sulfo-conjugué a subi à 100°.

Ces trois sels sont extrêmement solubles dans l'eau et cristallisent, à cause de cela, difficilement, surtout le sel de potasse.

Dans une opération, après traitement à l'eau, au lieu de distiller en présence de cette dernière, j'ai décanté la couche surnageante et distillé ; je n'ai obtenu ainsi que très peu d'oxyde, et il est resté un liquide fortement coloré et visqueux. Ce liquide, distillé dans le vide, ne m'a pas montré de point fixe ; l'analyse du liquide, passant avant 160°, montre la présence d'un corps oxygéné.

Substance	0,2492
CO ²	0,7556
H ² O	0,2615

ce qui fait

C %	82.69
H %	11.65

Cela ne correspond à aucune des formules supposables. Nous avons probablement affaire à un mélange.

Il est resté dans le ballon une matière solide jaune.

Une particularité assez singulière se montre dans la distillation

de la solution sulfurique en présence de l'eau. Si l'on neutralise la liqueur, ou si on la rend légèrement alcaline, après quelque temps d'ébullition, la solution devient acide. Cela montre, ou que la liquide surnageant a entraîné de l'acide sulfurique, ou, ce qui est beaucoup plus probable, qu'il existe un sulfoconjugué tout formé décomposable par l'eau.

L'oxyde que j'ai obtenu en assez grande quantité m'a permis d'étudier quelques-unes de ses réactions fondamentales, et, chose curieuse, elles sont en désaccord avec celles des corps analogues trouvés jusqu'ici.

Il bout à 93° et est soluble dans environ 15 parties d'eau à la température ordinaire. Mis en contact à froid pendant deux mois avec le bisulfite de soude saturé, il n'a pas donné la moindre trace de combinaison.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine (5^{sr}), mis en solution alcoolique avec l'oxyde (5^{sr}) et décomposé par le bicarbonate de soude (5^{sr}), ne s'est pas combiné après vingt-quatre heures d'ébullition. Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal, aussi bien en solution alcoolique qu'en solution aqueuse. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il s'échauffe, mais sans s'y combiner; pour provoquer la combinaison, il faut chauffer en tube scellé à 140-150°; dans ces conditions, avec un excès d'acide chlorhydrique, j'ai obtenu la dichlorhydrine passant entre 170 et 180° (1).

Le chlorure de magnésium n'est pas précipité par ce corps. Dans une première expérience, on le chauffe à 150° pendant douze heures, en tube scellé, avec une solution d'oxyde dans l'alcool étendu. Dans une seconde expérience, on a chauffé l'oxyde en présence d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium pendant douze heures à 180°. Dans cette seconde expérience, l'oxyde surnageant la couche aqueuse avait légèrement jauni; mais il n'y avait pas de précipité. Le perchlorure de phosphore n'a pas donné de produit défini.

10 grammes d'oxyde ont été ajoutés goutte à goutte à 21 grammes de PCl_5 refroidi dans la glace. Dès le début de la réaction, il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique, et, à la fin de l'opération, la quantité de cet acide mis en liberté était considérable. Le mélange, traité par de la glace, a laissé une masse visqueuse noire qui, rassemblée avec le benzol, a été distillée dans le vide; il est passé 2 ou 3 gouttes de liquide sentant la dichlorhydrine hexylique; le

(1) Wurtz a obtenu cette même chlorhydrine en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'oxyde résultant de l'action de l'oxyde d'argent sur le di-iodhydrate de diallyle.

résidu, repris par le benzol, n'a rien laissé cristalliser. Il y a probablement déshydratation et en même temps condensation du carbure formé.

L'action du brome est complexe et m'a présenté de grandes difficultés.

Le brome est absorbé avec une très grande énergie, mais la première goutte colore le liquide, de sorte qu'on ne sait quand finit la réaction. La combinaison n'est ni distillable à l'air libre, ni dans le vide; elle se décompose par l'eau et par la potasse et ne cristallise pas.

On a mis d'abord 5 grammes d'oxyde et 3 grammes de brome, (1 molécule d'oxyde pour 2 de brome), ajouté goutte à goutte dans l'oxyde refroidi par la glace. A la fin de l'opération, il se dégage un peu d'acide bromhydrique. Le liquide est de couleur de sirop de grenadine et de consistance sirupeuse; mis dans un mélange de glace et de sel pendant une heure, il ne s'est pas solidifié. Le froid produit par l'évaporation du chlorure de méthyle n'a pas déterminé davantage la cristallisation, mais le liquide est devenu extrêmement visqueux.

On a essayé d'en distiller une portion à l'air libre; il s'est dégagé de l'acide bromhydrique, la masse a bruni fortement et il est passé à la distillation quelques gouttes d'un liquide présentant les caractères de l'oxyde de diallylène. La distillation dans le vide a donné les mêmes résultats.

Une seconde opération, faite de la même façon et mise avec du mercure, a réagi à froid et s'est colorée fortement; on a chauffé alors à 100° en tube scellé.

Le produit n'était distillable ni à l'air libre, ni dans le vide. La masse sirupeuse, traitée par différents solvants, n'a rien laissé cristalliser.

On a mis alors molécules égales de brome et d'oxyde et le mélange refroidi ne s'est pas solidifié. Après vingt-quatre heures, le liquide reste coloré en jaune et dégage un peu d'acide bromhydrique.

A la distillation, il passe un peu d'oxyde et il se dégage de l'acide bromhydrique, en même temps la masse brunit fortement.

Une opération est faite avec un excès de brome, puis lavée à l'eau; à ce contact, le mélange s'échauffe fortement, la liqueur se décolore, l'eau devient fortement acide (1) et il reste une couche plus dense que l'eau. Ce liquide est du bromure d'hexylène, proba-

(1) La potasse aqueuse produit le même résultat.

blement le bi-secondaire correspondant au pseudo-glycol hexy-
lénique de Wurtz.

L'analyse a donné :

Dosage du brome par la chaux.

Substance.....	0,4370	
Bromure d'argent trouvé.....	0,6702	
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹² Br ² .
Br %.....	65.2	65.57

La solution aqueuse neutralisée réduit fortement le nitrate
d'argent ammoniacal.

La liqueur neutralisée complètement et distillée, possède des
propriétés réductrices et ne contient pas de brome. On se trouve
donc vraisemblablement en présence d'un corps aldéhydique. La
petite quantité de matière ne m'a pas permis de l'étudier; je me
propose d'y revenir.

L'oxyde, chauffé pendant très longtemps avec de l'eau à des
températures variant de 150° à 180°, n'a pas donné de glycol.

Pour bien démontrer que ce corps correspond à l'anhydride du
pseudohexylglycol de Wurtz, j'ai essayé de déshydrater ce pseudo-
hexylglycol par l'acide sulfurique en me plaçant dans les conditions
mêmes de la formation de l'oxyde d'hexylène, au moyen du diallyle.

Pour cela, 5 grammes de pseudoglycol hexylique ont été ajoutés
goutte à goutte à de l'acide sulfurique ordinaire refroidi par de la
glace. Il y a solution complète et la coloration est la même que celle
obtenue dans l'action de l'acide sulfurique sur le diallyle. La
solution sulfurique est traitée par de la glace, puis neutralisée par
de la potasse, en évitant toute élévation de température. Il surnage
alors un liquide faiblement coloré.

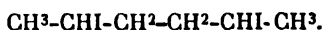
On distille. Il passe dans les premiers temps un liquide d'odeur
analogue à celle de l'oxyde; ce liquide décanté est soluble dans
l'acide sulfurique sans coloration bien sensible. Neutralisé et
redistillé, il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal; chauffé
pendant six heures à 180°, en tube scellé, avec une solution
de chlorure de magnésium, il n'a pas donné de précipité.

La solution aqueuse blanchit lorsqu'on la chauffe, propriété que
possède la solution de l'oxyde d'hexylène.

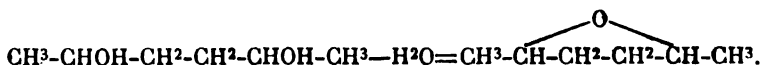
Ces différentes réactions me paraissent suffisantes pour identifier
ces deux corps.

En résumé, l'hydratation du diallyle au moyen de l'acide
sulfurique, donne naissance :

1° A un oxyde dérivé par déshydratation de l'isohéxylglycol (diméthylbutylglycol), corps identique à celui que Wurtz a nommé pseudooxyde d'hexylène et qu'il obtenait par l'action de l'oxyde d'argent sur le di-iodhydrate de diallyle :



Dans l'action de l'acide sulfurique il est vraisemblable qu'il se forme d'abord l'isohéxylglycol, qui est déshydraté en engendrant l'oxyde. Cette façon de voir est appuyée par la déshydratation directe du glycol et est exprimée par la réaction suivante :



2° Un acide sulfoconjugué ne renfermant qu'une seule molécule d'acide sulfurique pour deux fonctions éthyléniques.

3° Des polymères du diallyle qui, dans mes expériences, ont été très peu abondants, à tel point que je n'ai pu en recueillir suffisamment pour prendre un point d'ébullition.

L'oxyde qui se forme dans la réaction semble s'écarter complètement des oxydes analogues connus jusqu'ici. Eltekoff, dans un travail fait récemment (1), a montré que tous les oxydes dérivés des éthylènes se combinent avec l'eau pour régénérer le glycol, que la faculté de s'hydrater décroît à mesure que le poids moléculaire augmente ; que les oxydes dérivés des *pseudoglycols*, c'est-à-dire possédant soit un, soit deux carbones tertiaires, se combinent beaucoup plus facilement avec l'eau que les oxydes dérivés des isoglycols et ceux-ci que ceux dérivés des glycols primaires. Mais parmi les oxydes qu'il cite, tous se combinent à l'eau, à une température variant entre la température ordinaire et 100°, dans un temps plus ou moins long.

Le pseudooxyde d'hexylène, au contraire, ne réagit pas sur l'eau dans ces conditions, quoique dérivant d'un isoglycol.

En considérant sa formule $\text{CH}^3\text{-CH-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CH-CH}^3$, il est

facile de voir que cette propriété tient probablement à ce que les deux groupes alcooliques, d'où dérive cet oxyde, sont séparés par deux atomes de carbone et, chose remarquable, tandis qu'à priori on eût pu croire que chacun des groupes éthyléniques dans le diallyle étant séparé de son voisin par deux carbones, aurait dû s'isoler, agir pour son propre compte et n'avoir pas de relations

(1) *Journal de la Société de chimie et de physique russe*, 1882, p. 355.

avec lui, on assiste à ce fait bizarre qu'au contraire il semble y avoir une très grande tendance à l'union entre ces groupes, à tel point qu'ici l'oxyde est beaucoup plus stable que le glycol générateur, la liaison entre les groupes éthyléniques étant faite par l'atome d'oxygène.

On peut comprendre assez facilement ces faits en considérant que les atomes de carbone renfermant l'oxhydyle dans le pseudo-hexylglycol sont dans la position γ , position extrêmement propre à fournir des anhydrides. En effet, si l'on considère les corps bi-acides ou acides-alcools dans lesquels un des groupes occupe cette position par rapport à l'autre, on obtient très facilement des anhydrides; tels sont les cas de l'acide succinique, l'acide phtalique, l'acide γ -oxybutyrique. Il conviendra désormais d'y ranger les corps bi-alcooliques.

N° 103. — Action de l'alumine et du kaolin sur le chlorure de calcium; par M. Alexandre GORGEU.

Le chlorure de calcium, mélangé avec l'alumine, le kaolin ou l'argile ordinaire, et fondu au rouge cerise en présence de l'air humide, transforme peu à peu ces substances en composés cristallisés solubles dans les acides étendus. Je ne ferai que signaler aujourd'hui leur existence à la Société chimique, et me propose de faire connaître leur composition exacte et leurs propriétés, lorsque j'aurai pu les isoler par des procédés qui ne les altèrent pas.

Les cristaux auxquels l'alumine donne naissance sont des tétraèdres modifiés, nets, transparents, incolores et monoréfringents. Après avoir été séparés au moyen de l'eau sucrée et d'un acide très étendu, qui a pu les décomposer sans cependant altérer notablement leur forme, ces cristaux, séchés à 120° , sont anhydres et présentent la composition suivante :

Al^2O^3	48.1
CaO.....	43.9
CaCl.....	8

Ces chiffres sont sensiblement les mêmes que les nombres

(Al^2O^3)	48
(CaO).....	43.5
(CaCl).....	8.5

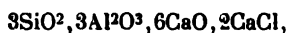
exigés par la formule $6Al^2O^3, 10CaO, CaCl$.

Ils sont lentement décomposés par l'eau bouillante.

Le kaolin, seul ou mélangé de silice (argile), semble produire divers composés cristallisés. On distingue, au commencement de

la réaction, des cristaux monoréfringents présentant la forme du grenat calcaire (grenat grossulaire), mais que je n'ai pas encore réussi à isoler.

Après une action prolongée du chlorure de calcium, le culot pulvérisé, traité successivement par l'eau sucrée froide et par un acide très étendu, laisse, à l'état insoluble, un silicate aluminocalcaire chloruré dont les cristaux, très nets, sont tétraédriques et monoréfringents. La composition de ces cristaux est constante et se rapproche beaucoup de celle qu'exige la formule



ainsi que le prouvent les nombres suivants :

	I.	II.	Moyenne.	Théorie.
Silice.....	18.3	18.8	18.5	17.20
Alumine.....	29.1	29.0	29.0	29.50
Chaux.....	32.0	31.3	31.7	32.10
CaCl.....	21.3	20.9	21.1	21.20
	100.7	100.0	100.0	100.00

Se forme-t-il en premier lieu du grenat calcaire, et celui-ci est-il transformé ensuite en silicate double chloruré? C'est ce que de nouvelles recherches m'apprendront peut-être. Ce qui est certain, c'est que, s'il y a d'abord production de grenat grossulaire, celui-ci ne peut résister à l'action prolongée de l'oxychlorure de calcium.

J'ai constaté, en effet, que le grenat calcaire naturel pulvérisé, au contact du chlorure de calcium préalablement chargé d'oxychlorure, donne finalement naissance à des tétraèdres modifiés semblables à ceux du silicate obtenu avec le kaolin et contenant, comme lui, une forte proportion de chlorure de calcium.

**N° 104. — Dérivés de l'érythrite et du gaz comprimé;
par M. Albert COLSON.**

M. Henninger, après avoir établi d'une manière indiscutable l'identité de la tétrachlorhydrine de l'érythrite et du chlorure d'érythrène, couronna son travail en rattachant l'érythrène (1) au crotonylène extrait par M. Caventou du gaz comprimé; en effet, M. Henninger a montré que ces carbures, tous deux très volatils, donnent, par addition de brome, des lamelles rhombiques, ayant même composition chimique, même point de fusion, et se ressem-

(1) Dans une note publiée aux *Comptes rendus* (10 janvier 1887), MM. Grimaux et Cloëz ont donné cette dénomination au vinylacétylène.

blant extérieurement. Il était donc évident que, pour obtenir le tétrabromure d'érythrène, on pouvait partir, soit du gaz comprimé, soit de l'érythrite. Et, de fait, l'action du perbromure de phosphore sur l'érythrite m'a donné une tétrabromhydrine en lamelles rhombiques, fusibles à 112° (non corrigé).

	Trouvé.	Théorie pour $C^4H^4Br^4$.
Br %	85.9	85.6

J'espérais, par cette réaction, obtenir de bons rendements en bromure ; mon attente ayant été déçue, j'ai eu recours, dans les expériences qui suivent, à du tétrabromure synthétique, dont une partie m'a été donnée par M. Giraud, et dont j'ai préparé l'autre partie avec des huiles de gaz comprimé dues à l'obligeance de MM. Napoli et Giraud.

Je me proposais, dans le principe, de transformer le tétrabromure en perbromure d'érythrène, et de soumettre ces derniers à l'action de l'eau qui, vraisemblablement, devait engendrer des produits d'oxydation de l'érythrène.

Hexabromures d'érythrène $C^4H^4Br^6$ (1). — En traitant la tétrabromhydrine de l'érythrite par un léger excès de brome en tubes scellés, à la température de 175-180°, j'ai obtenu un corps solide, imprégné d'un liquide visqueux ; leur séparation se fait par filtration à la trompe.

Bromure liquide. — Le liquide, après lavages à l'eau alcaline et dessiccation, renferme 89,6 0/0 de brome ; la formule $C^4H^4Br^6$ en exigerait 90,2 0/0 ; ce composé est donc un hexabromure d'érythrène. Dans la réaction du brome sur la tétrabromhydrine, c'est lui qui se forme en majeure partie. Il est très soluble dans l'éther et dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool ; sa densité est voisine de 2,9 vers 15°.

Pour déterminer sa constitution, je l'ai chauffé six heures, en tube scellé, avec de la potasse étendue entre 120 et 130° ; après filtration et neutralisation du liquide alcalin, j'ai recueilli, par évaporation lente, un sel de potasse non bromé, très peu soluble dans l'eau, même bouillante, plus soluble dans les alcalis, à réaction légèrement acide ; ces propriétés le rapprochent de la crème de tartre. Il diffère de ce tartrate en ce qu'il est transparent et ne précipite ni les sels d'argent, ni les sels de calcium ; en outre, ses angles cristallographiques sont différents de ceux de la crème

(1) J'ai fait connaître à la Société chimique l'existence de ces corps en décembre 1886.

de tartre, comme le prouvent les mesures ci-dessous, suppléments des angles de la section droite du prisme :

Premier échantillon.

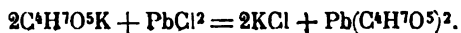
112° 9°,5 24°,5 34° 112° 34° 34°

Deuxième échantillon.

(103° (?) 9°,25) 9°,25 25° 34° 111° 9°,25 24°,75 34°

Vus au microscope, les cristaux sont peu réfringents; les extinctions sont rigoureusement longitudinales; le plan des axes optiques est transversal. Ils présentent des pointements nets et paraissent appartenir au système orthorhombique. Ce sel n'exerce aucune action rotatoire sur la lumière polarisée, ainsi que M. Cornu et moi l'avons constaté à l'aide du saccharimètre à pénombre; avec l'azotate de plomb, il donne un précipité qui semble complètement insoluble.

D'après son mode de formation, il paraît probable que l'acide dont les sels nous occupent n'est autre que l'acide monobasique dérivé de l'érythrite par oxydation (acide érythritique). Ce qui vient encore à l'appui de cette opinion, c'est que 0^{gr},310 d'érythritate de potassium sec sont transformés en 0^{gr},416 d'érythritate de plomb (la théorie exigerait 0^{gr},418), conformément à l'équation :



L'hexabromure liquide serait alors le composé dissymétrique



Le rendement en érythrate de potassium n'a jamais dépassé 40 0/0 du rendement théorique.

Il se forme, en même temps que ce sel, un résidu charbonneux et un sel soluble, dont l'acide sulfurique chasse une sorte de résine bromée, jaune, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, acide, soluble dans l'ammoniaque et possédant une odeur rappelant celle de l'acide pyrotartrique. Il est probable que l'huile étudiée ne renferme pas uniquement le bromure dont nous venons d'indiquer la constitution.

Bromure solide. — Le solide résultant de l'action du brome sur la bromhydrine de l'érythrite ne se forme pas au-dessous de 170°, malgré le brome en excès et une notable production d'acide bromhydrique, indice d'une action chimique; il nous paraît curieux que ce bromure fonde précisément vers cette température. Les rendements sont toujours faibles (4 à 10 0/0 du rendement théorique).

Après lavages à l'éther, il se présente sous l'aspect de paillettes macrées, fusibles à 169° , solubles dans le chloroforme, mais peu solubles dans l'éther et l'alcool ; sa densité solide est 3,4 ; sa composition $C^4H^4Br^6$:

	Trouvé.	Théorie.
Br %.....	90.28	90.26

Sa constitution n'a pu être établie avec certitude, la saponification par l'eau fournissant une résine bromée, odorante, que la potasse alcoolique décompose en donnant des produits exempts de brome, mais minéraux. Cependant je n'ai constaté l'existence d'aucun corps réducteur dans l'action de l'eau sur cet hexabromure ; il est donc probable que l'hexabromure ne contient pas le groupement $CHBr^2$, mais plutôt des groupements CBr^3 , contrairement à ce que j'avais d'abord supposé à la suite d'un examen incomplet des produits de décomposition.

REMARQUE. — Le brome réagissant sur les composés de la série grasse n'attaquerait donc pas les groupes méthyles aussi facilement que le chlore les attaque dans les composés aromatiques.

Il était certain que le tétrabromure de crotonylène de M. Cavenou reproduirait dans les mêmes conditions les hexabromures précédents. J'ai effectivement obtenu un solide fusible à $170-171^{\circ}$; peu soluble dans l'alcool et l'éther et possédant la composition d'un hexabromure.

Réactions du bromure d'érythrène. — La faiblesse des rendements en hexabromure solide m'a conduit à essayer l'action de l'acide azotique fumant sur le bromure d'érythrène, dans le but de le transformer en dérivé hexasubstitué.

Le bromure d'érythrène est à peu près insoluble dans l'acide azotique fumant et froid, mais il se dissout à l'ébullition. Par refroidissement, on obtient des aiguilles cristallines qui, au premier aspect, paraissent différentes du tétrabromure d'érythrène : elles en ont le point de fusion 114° et la composition :

Matière.....	0,2055	
	Trouvé.	Théorie.
Br %.....	85.9	85.6

En présence de cette stabilité inattendue, j'ai cherché comment le bromure d'érythrène en solution azotique se comportait au contact du nitrate d'argent en poudre. Il y a dépôt immédiat de bromure d'argent ; mais, même après une demi-heure d'ébullition avec un excès d'argent, le bromure d'érythrène ne perd pas tout son brome.

Nitrobromo-azotine. — Pour retirer de l'acide azotique le corps qui a pris naissance, j'ai projeté l'acide dans un grand excès d'eau froide; la limpidité de l'eau n'est point sensiblement troublée. L'éther en sépare une huile jaune, odorante, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, qu'elle colore en jaune foncé. Il est bon de redissoudre ce corps dans l'éther et de le laver plusieurs fois à l'eau distillée. Après dessiccation dans le vide, la densité des divers échantillons a varié de 1,80 à 1,82; les teneurs en brome de 39,5 à 27 0/0.

Tous les échantillons ont pu être saponifiés par l'eau alcaline, à 120°. Il se forme des bromures, des nitrates, des nitrites, et l'eau retient une matière insoluble dans l'alcool et l'éther, qui paraît acide et réductrice. Voici l'analyse d'un échantillon dont la composition se rapproche de la formule $C^4H^3(AzO^2)Br^2(AzO^3)^2$.

	Trouvé.	Théorie.
H 0/0.....	1.8	1.8
C 0/0.....	12.9	12.5
Br 0/0.....	38	41
Az 0/0 (dosé à l'état de bioxyde d'azote).	10	10.9

Remarquons que le brome et l'azote ont été dosés sur la partie soluble provenant de la saponification de l'échantillon précédent; une très faible quantité de résine bromée avait résisté à la saponification.

J'ai dit que la saponification des bromo-azotines semblait donner lieu à un corps réducteur. Voici en effet le curieux phénomène que j'ai observé: en projetant dans le liquide considéré un cristal de sulfate ferreux, puis quelques gouttes d'acide sulfurique, puis du nitrate d'argent, il se forme des paillettes d'argent qui restent inaltérées après plusieurs mois de contact avec la liqueur acide où elles ont pris naissance. Le protoxyde de fer mélangé ou non de bioxyde d'azote donne, avec l'azotate d'argent, un précipité métallique, qui n'est jamais comparable au précédent ni par son abondance ni par sa stabilité.

Actions diverses. — L'action du nitrate d'argent sur le bromure d'érythirène différencie les éthers polyatomiques d'hydracides des éthers correspondants issus des alcools monoatomiques que Wurtz a pu comparer aux chlorures métalliques. Voici d'autres faits qui confirment la différence que je signale: Le bromure d'érythirène n'est pas sensiblement attaqué quand on le chauffe pendant six heures à 180° avec de l'acétate de plomb dissous dans la benzine. Sur 5 grammes de bibromure, j'ai recueilli 4^{gr},5 d'un tétrabromure fusible à 114° (Br 0/0, 86,2; théorie, 85,7).

Les acétates alcalins et l'acétate d'argent en solution acétique réagissent après sept heures de chauffage à 150°. M. Caventou a déjà signalé l'action des sels d'argent; je ne pense pas qu'il se fasse dans ce cas un simple phénomène de double décomposition.

Butylènes du gaz comprimé. — La présence du butylène dans l'huile de gaz comprimé a été observée par M. Caventou et par d'autres chimistes; il m'a paru utile de rechercher quels butylènes existaient dans ces résidus, et de déterminer sur un échantillon la proportion de chacun d'eux.

A cet effet, j'ai chauffé jusqu'à 35° des résidus de gaz comprimé, et j'ai condensé une partie des gaz dégagés dans des ballons refroidis à 0° : les gaz échappés à la condensation étaient absorbés par le brome. Les bromures ainsi formés, soumis à des distillations fractionnées sous la pression atmosphérique, ont été séparées en trois portions : l'une passant à 148°, l'autre entre 156-159°, la 3^e à 167°.

1^{re} portion. — Le liquide passant à 148° n'est autre que le bromure d'isobutylène, ainsi que l'indiquent son point d'ébullition, l'analyse et sa densité de vapeur.

	Trouvé.	Théorie.
Br %.....	74	74.07
Densité de vapeur.....	7.42	7.47

6 litres d'huile de gaz comprimé fournissent environ 100 grammes de ce bromure.

2^{me} portion. — Elle est moitié moins abondante que la précédente : elle est constituée par des bromures de diéthylidène, d'après le point d'ébullition et l'analyse : Br 0/0, 74,55.

3^{me} portion. — Elle est de beaucoup la plus abondante. Son point d'ébullition est celui du bromure d'éthylvinyle, carbure dont M. Lebel a déjà constaté l'existence dans les huiles de *boghead* et pour lequel il a indiqué un élégant procédé d'extraction.

Matière.....	0,292	
	Trouvé.	Théorie.
Br %.....	74.03	74.07

Dans les ballons refroidis à 0°, il existe encore une notable quantité des trois butylènes, mais principalement des carbures bouillant vers 15° parmi lesquels on trouve l'érythrène.

Les bromures butyléniques et érythréniques sont aisément attaqués par l'aniline et par les toluidines, ils donnent naissance à des amines que j'étudie.

N° 105. — Sur quelques dérivés et sur la fonction chimique de l'inosite; par M. MAQUENNE.

Dans un précédent mémoire (1), j'ai montré, par l'étude des produits d'oxydation et de réduction de l'inosite, que cette substance constitue l'hexahydroxybenzine symétrique. On pouvait dès lors la considérer comme un phénol (ou plutôt un hydrophénol) ou comme un alcool secondaire à fonction simple; les recherches que j'ai poursuivies depuis la publication de ces premiers résultats ont eu pour but de décider entre ces deux manières de voir.

L'inosite, ainsi qu'on l'a déjà dit, est neutre aux réactifs; elle ne se colore pas au contact du chlorure ferrique, ne s'oxyde pas à l'air en présence des alcalis, enfin ne donne avec ceux-ci que des combinaisons fort instables; si l'on ajoute de l'alcool à une solution aqueuse d'inosite additionnée de potasse ou de baryte, on voit se précipiter une matière sirupeuse qui renferme à la fois de l'inosite et une base, mais cette substance se détruit au simple contact de l'eau et ne paraît pas présenter de composition constante; elle est donc comparable aux alcoolates alcalins.

L'acide pyrosulfurique dissout l'inosite anhydre sans coloration et cesse alors de répandre des fumées à l'air: il se fait donc encore une combinaison, mais ce dérivé est immédiatement décomposable par l'eau, et on n'a pas réussi à obtenir de sulfo-inositates définis.

Tous ces caractères tendent manifestement à écarter l'inosite des phénols et la rapprochent des alcools proprement dits; les résultats qui suivent vont confirmer encore cette première conclusion.

Inosite hexacétique $C^6H^6(CO^2-CH^3)^6$. — Le chlorure d'acétyle attaque facilement l'inosite anhydre, avec rapidité si l'on chauffe en tubes à 120°, lentement, mais d'une manière identique, si l'on opère à 50°, au réfrigérant ascendant.

Dans tous les cas, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et on voit se précipiter, par addition d'eau, un corps blanc, cristallin, qui constitue une première acétine. Le liquide, séparé de ce produit par filtration, abandonne, quand on l'évapore à sec, un autre corps blanc, amorphe, d'apparence gommeuse et d'une saveur extrêmement amère. Ce produit, soluble à la fois dans l'alcool et dans l'eau, reproduit l'acétine cristallisée quand on le traite à nouveau par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 290.

L'anhydride acétique donne les mêmes résultats : il faut alors chauffer vers 170° pendant 5 à 6 heures. Le produit obtenu est généralement jaunâtre; on le purifie par cristallisation dans l'alcool et par un traitement au noir, si cela est nécessaire.

Le corps cristallisé constitue l'inosite hexacétique $C^6H^6(CO^2-CH^3)^6$, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Théorie.
Carbone total	50.06	50.00
Carbone acétique.....	33.43	33.33
Hydrogène.....	5.42	5.56

Le carbone acétique a été déterminé en saponifiant l'hexacétine par la baryte à 100° et dosant le baryum dissous à l'état d'acétate.

L'inosite hexacétique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant d'où elle cristallise en petites lamelles à éclat gras, et dans l'anhydride acétique d'où elle se dépose en cristaux plus volumineux; elle fond à 212°, se sublime déjà à 200° et bout sans altération à 234° dans le vide de la trompe à mercure. Chauffée dans l'air, même très raréfié, elle brunit rapidement, ce qui rend la recherche de sa densité de vapeur impossible.

Les alcalis ou les acides forts, en présence de l'alcool, la saponifient aisément et reproduisent l'inosite inaltérée.

Le corps amorphe, soluble dans l'eau, et purifié autant que possible de l'acide acétique libre qu'il retient énergiquement, par une dessiccation dans le vide à 200°, paraît être un mélange d'acétines non saturées; sa transformation en inosite hexacétique par l'anhydride acétique à 170° le prouve d'ailleurs d'une manière évidente; on y a trouvé 25.38 0/0 de carbone acétique, tandis que la triacétine en aurait donné 23.52 et la tétracétine 27.59.

L'inosite hexacétique peut être obtenue rapidement, en grande quantité et sans mélange sensible de corps amorphes, en maintenant à l'ébullition pendant quelques minutes un mélange d'inosite et d'anhydride acétique en présence d'un fragment de chlorure de zinc fondu. Immédiatement après que toute l'inosite est dissoute, une addition d'eau précipite l'hexacétine cristallisée et presque absolument pure.

Ce mode de préparation est identique à celui que Franchimont (1) avait déjà proposé pour la mannite hexacétique; j'ai eu du reste occasion de remarquer souvent que le chlorure de zinc facilite beaucoup l'éthérification des alcools ou des phénols polyatomiques.

(1) Bull. Soc. chim., t. 34, p. 354.

Dans beaucoup de cas, le chlorure de zinc peut être remplacé par un mélange de chlorure d'acétyle et de zinc en planures.

Inosite hexabenzïque. $C^6H^6(C^7H^5O^2)^6$. — Le chlorure de benzoyle attaque régulièrement l'inosite anhydre, à la température de 150° , en donnant de l'acide chlorhydrique et un mélange d'éthers que l'on peut précipiter par l'eau. L'alcool bouillant sépare le produit ainsi obtenu en deux portions : l'une, insoluble dans tous les dissolvants usuels et cristallisée en fines aiguilles microscopiques, l'autre, soluble dans l'alcool chaud et d'apparence amorphe. On voit de nouveau se précipiter celle-ci par addition d'eau.

Le corps cristallisé présente la composition de l'inosite hexabenzïque ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total	71.52	71.64
Carbone benzoïque	63.88	62.68
Hydrogène	4.48	4.48

Le dosage du carbone benzoïque a encore été effectué à l'aide de la baryte ; mais, outre que la saponification est plus lente que pour l'inosite acétique, le produit brunit un peu, ce qui indique un commencement de décomposition plus profonde. C'est sans doute à cette circonstance qu'il faut attribuer le petit écart que l'on observe entre le nombre trouvé et le nombre calculé.

L'inosite hexabenzïque fond à 258° et se décompose à une température un peu plus élevée en se colorant en brun ; elle est sensiblement volatile, mais ne peut pas être distillée.

Quant au corps amorphe, on y a dosé 6.7 0/0 de chlore ; ce nombre, intermédiaire entre ceux qui correspondent à la penta-benzoylmonochlorhydrine (4,9 0/0) et à la tétrabenzoyldichlorhydrine (11,2 0/0) de l'inosite semble indiquer un mélange de plusieurs éthers différents ; il est à peu près identique au dosage de la tri-benzoylmonochlorhydrine $C^6H^6Cl(C^7H^5O^2)^3$ qui donnerait 6.9 0/0 ; mais il n'y a là sans doute qu'une coïncidence qui, d'ailleurs, ne présente pas un grand intérêt.

On a obtenu aussi l'inosite hexabenzïque, plus pure que par la méthode précédente, en chauffant à l'ébullition un mélange d'inosite anhydre, de chlorure de benzoyle et de planure de zinc, et précipitant ensuite par l'eau alcoolisée.

Hexanitro-inosite $C^6H^6(AzO^3)^6$. — La nitro-inosite a été découverte par Vohl, qui a décrit en même temps l'inosite trinitrée $C^6H^6(OH)^3(AzO^3)^3$ (1). Il m'a paru intéressant de reprendre l'étude

(1) *Liebig's Annalen*, t. 101, p. 55, et *Berichte*, t. 7, p. 106.

de cette substance, qui pouvait être, d'après sa formule, soit un phénol nitré, soit un véritable éther.

On l'a préparée par la méthode de Vohl, en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré à une solution refroidie d'inosite anhydre dans l'acide azotique fumant : il se précipite une masse visqueuse blanche qui se solidifie peu à peu au contact du mélange nitrique. Après une heure environ, on verse dans un excès d'eau, on lave avec soin le précipité et on le redissout dans l'alcool chaud, d'où il cristallise en petits rhomboèdres transparents. Les rendements sont faibles.

La nitro-inosite est complètement insoluble dans l'eau ; elle fond vers 120° en se décomposant en partie, fuse au contact d'un corps en ignition et détone avec violence par le choc, à la façon de la nitro mannite. Sa puissance explosive doit cependant être moindre que pour cette dernière, car elle renferme un plus grand excès d'oxygène vis-à-vis de ses éléments combustibles.

La potasse alcoolique décompose aisément la nitro-inosite, surtout à chaud ; contrairement à l'assertion de Vohl, il ne se dégage pas sensiblement d'ammoniaque, mais il se forme de l'azotite de potassium, dont la production peut être mise en évidence en sur-saturant la liqueur d'acide sulfureux ; il se précipite alors un corps blanc, cristallisé en fines aiguilles et qui n'est autre que le nitrilo-sulfite de potassium ou sulfammonate de potasse de M. Fremy, $Az(SO^3K)^3 + 2H^2O$.

En même temps, le liquide se colore en jaune brun, ce qui indique une destruction complète de la molécule de l'inosite ; il est probable qu'il se forme là des composés quinoniques analogues à ceux que j'ai déjà signalés dans l'oxydation régulière de l'inosite, mais il a été impossible de les caractériser nettement.

Dès lors, l'action de la potasse alcoolique sur l'inosite hexanitrée peut se représenter par la formule suivante, qui donne une explication de la réaction de Scherer.



L'hydrate de perquinone étant, en effet, fort instable, doit se décomposer immédiatement en donnant naissance à des produits colorés.

L'acide acétique et le fer réduisent rapidement la nitro-inosite, mais sans produire de corps amidés ; il se forme de l'ammoniaque et un acéto-nitrate de fer qui cristallise en petits prismes bruns.

Enfin, l'ébullition avec l'alcool acidulé par un peu d'acide sul-

furique donne de l'éther nitreux et de l'inosite libre, qu'on peut ensuite précipiter par un excès d'alcool éthéré.

Toutes ces réactions sont évidemment contraires à l'hypothèse d'un phénol nitré; l'inosite elle-même n'est donc pas un phénol, mais un véritable alcool semblable à la mannite, dont elle possède, ainsi qu'on vient de le voir, presque toutes les propriétés.

Il a été impossible, jusqu'à présent, d'obtenir aucun éther haloïde défini de l'inosite. Cette question était particulièrement intéressante, en ce sens que l'hexachlorhydrine de l'inosite pouvait être identique à l'hexachlorure de benzine, et qu'alors peut-être il eût été possible d'effectuer la synthèse de l'inosite en partant de la benzine. La stabilité très grande de l'hexachlorure de benzine, sa résistance excessive à l'égard des réactifs les plus énergiques, et notamment du perchlorure de phosphore à 150°, faisaient espérer une réaction facile. Or, l'acide chlorhydrique, anhydre ou en solution concentrée, n'agit pas sur l'inosite, même à sa température de fusion. Le même acide, en dissolution fumante, à 150°, saponifie l'inosite hexacétique sans donner de composés chlorés; enfin, l'inosite hexacétique se sublime à 200°, dans un courant de gaz chlorhydrique, sans subir la moindre altération.

Le trichlorure de phosphore attaque l'inosite seulement vers 180°, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'acide phosphoreux et des produits bruns insolubles, d'apparence ulmique.

Le perchlorure de phosphore agit mieux; à 150° il donne naissance à un corps sirupeux, blanc, précipitable par l'eau, d'une odeur aromatique et camphrée, rappelant un peu celle de l'éthane perchloré, qui renferme en même temps du phosphore et du chlore. Cette substance n'est pas distillable, elle se dissout dans les alcalis en se colorant en brun, ce qui est l'indice d'une fonction phénolique ou acide. Il est probable dès lors, que ce corps est un phosphate de phénol chloré, comparable à l'acide chlorophénylphosphorique qui se produit lorsqu'on traite le phénol ordinaire par le perchlorure de phosphore. Ce réactif agit donc sur l'inosite en la déshydrogénant; le produit qu'on obtient renferme d'ailleurs une quantité notable d'acide phosphoreux.

Le perbromure de phosphore agit plus facilement encore, mais il donne seulement des produits charbonneux, provenant d'une déshydratation interne.

Je rappellerai enfin que le chlorure d'acétyle, avec lequel on a effectué un grand nombre d'essais, n'a jamais donné d'acéto-chlorhydrine; seul, le chlorure de benzoyle a fourni un composé légèrement chloré, mais insuffisamment défini.

Il paraît alors naturel d'admettre que l'hexachlorhydrine de l'inosite (CHCl)⁶ est moins stable que son hexacétine, qui l'est certainement moins, à son tour, que l'hexachlorure de benzine. Celui-ci ne possède donc pas la structure symétrique qu'on a tendance à lui attribuer d'ordinaire, et cette conclusion est évidemment applicable à son isomère octaédrique, récemment découvert par M. Meunier (1).

Aucune des propriétés connues de l'hexachlorure de benzine ne paraît s'opposer à cette manière de voir : en voici quelques-unes qui semblent, de plus, lui être favorables.

L'hexachlorure de benzine ordinaire, en solution benzénique, n'est pas attaqué par le sodium après six heures de chauffe au réfrigérant ascendant (2). Le zinc-éthyle, en solution étherée, donne, à 100°, un léger dégagement d'éthane, qui s'arrête bientôt : il n'y a donc pas encore de réaction sensible. Au contraire, le zinc cuivré décompose rapidement l'hexachlorure de benzine, en présence de l'alcool étendu, et il est facile, par distillation, d'extraire du liquide de la benzine régénérée.

L'hydrogène seul est capable de réduire l'hexachlorure de benzine ; ce qui s'explique, dans l'hypothèse précédente, parce que la molécule de ce corps renferme au moins un groupe CCl_2 dépourvu d'hydrogène.

En chauffant un mélange d'hexachlorure de benzine et d'acétate d'argent, en présence d'un excès d'acide acétique, M. Rosenstiehl (3) a obtenu cependant une substance de formule



qui pouvait être considérée comme un mélange ou une combinaison moléculaire d'hexachlorure de benzine et de triacétotrichlorhydrine d'un alcool hexatomique de même composition que l'inosite. Je n'ai pu obtenir, en répétant cette expérience, que des corps volatils, entraînés par la vapeur d'eau et contenant sans doute de la benzine trichlorée, sans aucune trace de produit ressemblant à l'hexacétine de l'inosite, si facile pourtant à préparer et à caractériser.

Tétrabenzoyltétraoxyquinone $\text{C}^6\text{O}^2(\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2)^4$. — Ce corps s'obtient très aisément en chauffant à l'ébullition un mélange de tétraoxyquinone cristallisée et de chlorure de benzoyle, jusqu'à dissolution complète ; par le refroidissement, le nouveau composé se dépose

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. 10, p. 223.

(2) Il se produit seulement un commencement de réaction, avec dégagement d'hydrogène, qui est dû sans doute à une trace d'humidité.

(3) *Repertoire de Chimie pure*, 1862, p. 149.

sous la forme d'aiguilles jaunes que l'on purifie par une seconde cristallisation dans le chlorure de benzoyle bouillant et par des lavages à l'alcool et l'éther.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	68.89	69.39
Hydrogène	3.47	3.40

L'existence de ce composé vérifie d'une manière absolue la formule de constitution admise par MM. Nietzki et Benckiser, pour la tétraoxyquinone.

Le chlorure d'acétyle donne un dérivé analogue au précédent, qui possède toutes les propriétés d'une acétyltétraoxyquinone, mais qui se décompose aisément et qui n'a pu être amené à un état de pureté suffisant pour l'analyse; on y a trouvé 2,3 0/0 de carbone en excès sur la formule $C^6O^2(C^2H^3O^2)^4$, l'hydrogène théorique.

Chauffée avec du chlorure d'acétyle et du zinc, la tétraoxyquinone est réduite et donne l'hexacétylhexaphénol $C^6O^6(C^2H^3O)^6$ déjà décrit par Nietzki.

Enfin, pour terminer ce travail, on a cru devoir reproduire par synthèse, au moyen de l'oxyde de carbone et du potassium (1), les principaux dérivés qui ont été obtenus en partant de l'inosite. On a pu ainsi s'assurer de l'identité absolue des deux séries et par conséquent de l'exactitude de nos conclusions antérieures.

En résumé, les recherches précédentes établissent, d'une manière définitive, la constitution et la fonction chimique de l'inosite : cette substance est un alcool hexatomique comparable en tous points à la mannite, sauf la facilité avec laquelle elle passe à la série benzénique par perte d'hydrogène ou d'oxyhydryle : elle ne doit pas être considérée comme un corps aromatique, mais bien comme une mannite à chaîne hexagonale fermée, dérivant de l'hexaméthylène, et la seule qui puisse exister d'après nos théories chimiques actuelles.

N° 106. — Sur la carotène; par M. ARNAUD.

Dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. 42, p. 808) se trouve inséré un extrait d'un mémoire publié, dans un recueil allemand de Vienne, par M. Reinitzer; l'auteur dit n'avoir pu obtenir la carotène à l'état cristallisé en partant de la racine de carotte. Ce fait n'a rien de surprenant, M. Reinitzer ayant modifié, de la façon

(1) NIETZKI et BENCKISER, *Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 670.

la plus malheureuse, le procédé que j'ai indiqué précédemment (*Bull.*, t. 40, p. 487). Dans le mémoire en question, j'ai montré que la carotine s'oxydait à l'air avec la plus grande facilité, surtout lorsqu'on chauffe ses solutions; en outre, elle devient dans les mêmes conditions rapidement incristallisable. Or, M. Reinitzer, pour séparer ce corps des différentes matières qui l'accompagnent, fait bouillir sa solution avec de la potasse alcoolique. Cette opération suffit pour détruire la carotine.

Une nouvelle cause d'insuccès dans la préparation de la carotine résulte de ce fait que les carottes recueillies au cours de la végétation, c'est-à-dire en été ou en automne, ne fournissent pas ou presque pas de substance cristallisée. Je ne connais pas la raison de ce fait dont j'ai constaté l'exactitude; mais pour obtenir la carotine cristallisée, il faut traiter des carottes ayant passé l'hiver en silos. On obtient dans ce cas un rendement qui atteint 5 à 6 grammes par 100 kilogrammes de carottes. En mars dernier, en traitant 500 kilogrammes de carottes, j'ai extrait 28 grammes de carotine pure cristallisée.

Je ne reviendrai pas ici sur le traitement nécessaire pour extraire cette substance. Je dirai seulement quelques mots sur sa composition élémentaire.

La carotine ne contient que du carbone et de l'hydrogène, contrairement aux assertions d'Husemann, qui, ignorant la facile oxydabilité de cette matière, a analysé des produits en grande partie altérés par l'action de l'air. En opérant avec des matières très pures, analysées aussitôt la préparation et desséchées dans le vide sec, j'ai obtenu les résultats suivants :

Carbone.....	88.55	88.75	88.70
Hydrogène.....	10.59	10.67	10.62
	99.14	99.42	99.32

J'ai cherché ensuite à préparer des dérivés chlorés ou bromés mais je n'ai pu obtenir jusqu'ici que des matières résineuses non cristallisées. Avec l'iode cependant j'ai pu préparer un dérivé cristallisé, de couleur vert foncé à reflets métalliques cuivrés. Il faut faire agir l'iode en petits cristaux sur la carotine en solution dans la benzine; on ajoute l'iode cristal par cristal en agitant continuellement et ayant soin d'éviter un excès de ce corps qui détruit le composé cristallisé. Par des lavages à l'éther, dans lequel le dérivé iodé est presque insoluble, on enlève ensuite le léger excès

de carotine non combinée. Le dérivé iodé ainsi obtenu présente la composition élémentaire suivante :

Carbone.....	51.62	51.69
Hydrogène.....	6.20	6.25
Iode.....	41.53	41.71
	99.35	99.65

Des résultats analytiques précédents, on peut déduire pour la carotine la formule $C^{50}H^{38}$, qui exige :

Carbone.....	50.14
Hydrogène.....	10.86
	100.00

Pour le dérivé iodé $C^{50}H^{38}I_2$, le calcul indique :

Carbone.....	51.75
Hydrogène.....	6.31
Iode.....	41.94
	100.00

La carotine est donc un carbure d'hydrogène, le seul carbure coloré, à ma connaissance ; il se présente en petites lamelles cristallines, grasses au toucher, d'un rouge cinabre quand il est précipité de ses solutions par l'alcool absolu. En cristaux plus épais, obtenus par cristallisation dans la benzine, il possède des reflets bleus d'acier.

La carotine est très soluble dans le sulfure de carbone, auquel elle communique une coloration rouge de sang très intense, très soluble également dans la benzine, très peu soluble dans l'alcool absolu, encore moins dans l'alcool à 90°. L'éther la dissout un peu mieux que l'alcool ; le pétrole léger possède à peu près le même pouvoir dissolvant que l'éther.

La carotine est complètement insoluble dans l'eau. Elle fond à 168°, et une fois fondue elle ne cristallise plus ; chauffée dans le vide, elle fond, puis se décompose en donnant naissance à un liquide incolore et à une très faible quantité de charbon. La carotine abandonnée à l'air s'oxyde en absorbant le quart de son poids d'oxygène ; cette oxydation est beaucoup plus rapide quand on chauffe à l'étuve ; le produit obtenu diffère complètement de la carotine, il fond à une température bien inférieure, il n'est plus soluble dans le sulfure de carbone, il est devenu au contraire très

soluble dans l'alcool et dans l'éther; c'est une substance amorphe d'un blanc jaunâtre qui ne contient plus que 70 0/0 de carbone.

Une des réactions caractéristiques de la carotine est de colorer l'acide sulfurique concentré en bleu indigo en s'y dissolvant. Cette coloration disparaît lorsqu'on ajoute de l'eau.

Les acides étendus, les solutions alcalines même concentrées n'ont aucune action, pourvu que l'oxydation due à l'oxygène de l'air n'entre pas en ligne de compte.

La carotine présente un certain intérêt: j'ai retrouvé cette substance dans les feuilles des végétaux, et ceci est un fait général; toutes les feuilles en contiennent, quelle que soit leur provenance.

La carotine semble donc accompagner constamment la chlorophylle; elle serait alors le résultat d'une fonction physiologique liée plus ou moins étroitement à la fonction chlorophyllienne. La matière rouge cristallisée extraite des feuilles est complètement identique avec la carotine de la carotte; même forme cristalline, même point de fusion, même solubilité dans les différents dissolvants; elle en possède également la composition élémentaire ainsi que les principales réactions, parmi lesquelles je citerai la faculté de colorer en bleu indigo l'acide sulfurique concentré et celle de se décolorer à l'air en s'oxydant.

Pour extraire la carotine des feuilles des végétaux on commence par les sécher dans le vide sec afin de se garantir de l'oxydation, c'est le préférable; cependant on peut aussi sécher très rapidement à l'air, pourvu qu'on ait le soin d'éviter le soleil et toute élévation de température; on pulvérise grossièrement, puis on fait macérer la poudre obtenue dans l'éther de pétrole pendant plusieurs jours: le pétrole dissout seulement la carotine en laissant la chlorophylle; il s'effectue ainsi une véritable dialyse: la carotine cristallisable passe dans le dissolvant tandis que la chlorophylle reste fixée au tissu des cellules, retenue à la façon des matières tinctoriales. En effet, on ne peut guère s'expliquer autrement l'action du pétrole dans lequel la chlorophylle est très soluble lorsqu'elle a été isolée au préalable par l'alcool ou l'éther.

La solution de carotine dans le pétrole est mise à évaporer dans de grandes cuvettes, car il faut une évaporation aussi rapide que possible sans élévation de température. On reprend le résidu par de petites quantités de pétrole qui dissout en premier lieu et plus facilement les cires et les matières grasses, qui se sont déposées en même temps que les petits cristaux de carotine: ceux-ci isolés

sont purifiés par dissolution dans le sulfure de carbone et précipitation par l'alcool absolu (1).

Pour rechercher quel est le rôle de la carotine dans la vie végétale et pour suivre son évolution il devenait intéressant de pouvoir la doser exactement dans les feuilles : ce dosage n'est pas sans présenter certaines difficultés ; il est impossible de la séparer en totalité à l'état cristallisé, les matières qui l'accompagnent, cires et graisses, constituant un excellent dissolvant qu'on ne peut éliminer sans altérer ou détruire la carotine. Cependant, grâce à la puissance de coloration que cette substance possède vis-à-vis du sulfure de carbone, coloration qui est encore sensible pour 1 millionième, j'ai pu constituer un procédé de dosage qui donne de très bons résultats. Voici le détail des opérations : on sèche les feuilles dans le vide sec, on en traite un poids connu, 20 grammes par exemple, par un volume déterminé de pétrole léger, soit 1 litre ; on laisse macérer dix jours à froid en agitant de temps en temps, on prélève alors exactement 100 centimètres cubes de la liqueur filtrée, on laisse évaporer à l'air dans une capsule très plate et l'on reprend le résidu par de petites portions de sulfure de carbone, de manière à obtenir exactement le volume de 100 centimètres cubes représentant le dixième du liquide en macération et par conséquent aussi le dixième de la carotine contenue dans les 20 grammes de feuilles en expérience. Le sulfure de carbone se colore en rouge d'autant plus intense qu'il y a plus de carotine, les autres substances, telle que les cires, matières grasses, entrent également en solution, mais elles n'ont aucune influence sur la coloration, comme il est facile de le comprendre.

Une fois la solution de la matière rouge dans le sulfure de carbone obtenue, il faut apprécier la quantité de carotine d'après l'intensité de la coloration ; on y arrive facilement et avec exactitude à l'aide du colorimètre construit par M. Duboscq, légèrement modifié, afin de pouvoir observer avec un liquide aussi volatil que le sulfure de carbone ; il est nécessaire néanmoins d'interposer des verres bleus en dessous de l'oculaire pour obtenir des nuances plus tranchées, qui rendent la comparaison plus facile ; cette comparaison se fait avec une solution contenant un poids connu de carotine pure cristallisée.

Après vérification de ce procédé de dosage, j'ai déterminé la quantité de carotine contenue dans les feuilles d'un grand nombre

(1) Il faut opérer sur au moins un kilogramme de feuilles pour pouvoir isoler de la carotine cristallisée.

de plantes, appartenant aux groupes botaniques les plus différents; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Carotine exprimée en milligrammes dans 100 grammes de feuilles sèches.

CRYPTOGAMES.

Fougère (*Osmunda regalis*)..... 116,8

PHANÉROGAMES DICOTYLÉDONES.

Ortie (<i>Urtica dioica</i>).....	171,7
Marronnier (<i>Æsculus hippocastanum</i>).....	118,8
Tilleul (<i>Tilia sylvestris</i>).....	79,1
Violette (<i>Viola odorata</i>).....	124,0
Noyer (<i>Juglans regia</i>).....	118,0
Groseillier (<i>Ribes rubrum</i>).....	105,5
Vigne vierge (<i>Cissus quinquefolia</i>).....	145,4
Épinard (<i>Spinacia oleracea</i>).....	160,1
Pervenche (<i>Vinca major</i>).....	130,0
If (<i>Taxus baccata</i>).....	59,5

MONOCOTYLÉDONE.

Blé (*Triticum sativum*)..... 152,4

Tous ces dosages ont été effectués sur les premières feuilles de la saison; j'ai l'intention de continuer ces recherches sur les feuilles des mêmes plantes après la floraison et aussi en automne, à la fin de la période active de la végétation.

J'ai également commencé des expériences sur la quantité de carotine contenue dans les feuilles des mêmes plantes, celles-ci étant dans un état de vigueur différent : un blé très chétif ne contenait, pour 100 grammes de feuilles sèches, que 66 milligrammes de carotine, tandis que le même blé, très vigoureux, en contenait 152 milligrammes.

Un dernier mot ici sur les modifications que la carotine doit apporter à la teinte propre de la feuille due à la chlorophylle : d'après la loi du mélange des couleurs de M. Chevreul, le rouge s'ajoutant au vert doit le rabattre plus ou moins suivant la quantité de matière rouge : c'est ce que nous observons presque toujours dans les feuilles qui ne sont jamais d'un vert franc.

N° 107. — Sur de nouveaux dérivés chlorés de l'anisol;
par Louis HUGOUNENQ.

Quand on dirige à froid un courant de chlore dans de l'anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{.O.CH}_3$, additionné d'alcool absolu, molécule à molécule, le

mélange se prend bientôt en une masse solide qu'on peut faire cristalliser dans l'alcool, en longues aiguilles blanches qui ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

Pour 0^{gr},4059 de matière, 0^{gr},8202 de chlorure d'argent, soit 0^{gr},2029 de chlore;

Pour 0^{gr},5094 de matière, 0^{gr},1141 d'eau et 0^{gr},7347 d'acide carbonique.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ Cl ³ O.
C.....	39.33	39.71
H.....	2.48	2.36
Cl.....	49.96	50.35

Ce corps est donc un anisol trichloré; il fond à 59-60° et se sublime très facilement à la température ordinaire; il se dissout dans l'alcool chaud qui l'abandonne par refroidissement en longues aiguilles. L'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique cristallisable, le sulfure de carbone, le dissolvent très bien à froid. Cet anisol trichloré bout sans altération à 240° sous la pression de 738^{mm}, 2 (corrigée), le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur.

La potasse alcoolique n'attaque pas ce composé à l'ébullition; le chlore est fixé sur le noyau aromatique, comme le mode de préparation permettait de le prévoir.

Soumis à l'action du chlore à froid en présence de l'alcool absolu, l'anol ne paraît donner qu'un seul dérivé trichloré, celui qu'on vient de décrire : si on opère à chaud et avec l'iode, on obtient, en employant des quantités convenables de chlore, un nouveau dérivé cristallisé en aiguilles fines et mamelonnées fondant à 56°. Ce corps est un anisol trichloré différent du précédent.

0^{gr},4203 de matière ont donné 0^{gr},8575 de chlorure d'argent, soit 0^{gr},2118 de chlore.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁵ Cl ³ O.
Cl.....	50.39	50.35

En poursuivant l'étude des dérivés chlorés de l'anol, j'ai obtenu plusieurs composés nouveaux, un terme dichloré, deux trichlorés, deux tétrachlorés; j'ai aussi déterminé la formation de tel ou tel isomère suivant que j'opérais avec ou sans alcool. Tous ces dérivés, à partir du troisième terme de chloruration, sont stables, volatils, bien cristallisés : j'en publierai bientôt la description complète.

J'ai également étudié l'action des agents oxydants sur l'anol :

l'acide chlorochromique en solution chloroformique donne lieu à la formation d'un produit d'addition que l'eau décompose facilement et qui est de tous points analogue au dérivé correspondant du toluène décrit par M. Étard.

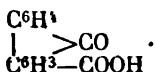
Je communiquerai sous peu à la Société les résultats de ces recherches sur la chloruration et l'oxydation de l'anisol dont je me réserve l'étude.

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. Caze-neuve à la Faculté de médecine de Lyon.

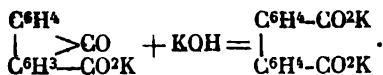
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

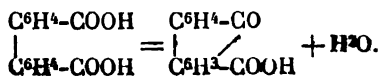
Condensation de l'acide diphénique et de l'acide orthodiphénylcarbonique; C. GRAEBE et Ch. AUBIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 845). — Anschütz a obtenu l'anhydride diphénique en traitant l'acide diphénique par le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique. Lorsqu'on chauffe le même acide à 120° pendant quelques minutes avec de l'acide sulfurique, il se forme un dérivé soluble dans l'alcool, fondant 7° plus haut que l'anhydride diphénique; c'est l'acide diphénylène-acétone-carbonique



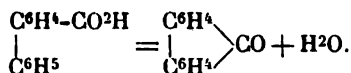
Il se présente en cristaux jaunes, fusibles à 227°. Il donne des sels et des éthers doubles; il se combine avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. Fondu avec de la potasse, il donne :



D'après ces faits, on peut dire que l'acide sulfurique ne produit pas un anhydride avec l'acide diphénique, mais plutôt un produit de condensation :



La même réaction a lieu avec l'acide orthodiphénylcarbonique et l'acide sulfurique à 100°; il se forme de la diphénylène-acétone



La condensation de ces deux acides correspond à la transformation de l'acide benzoylbenzoïque en anthraquinone.

La constitution de l'anhydride diphénique d'Anschütz n'est pas encore bien déterminée. Il est insoluble dans les carbonates alcalins, ce qui le distingue de l'acide diphénylène-acétone-carbonique. Il se dissout dans les alcalis. Avec l'alcool méthylique il se convertit en diphénate de méthyle.

A. B.

Préparation de la β -nitronaphtaline; Eug. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 891). — L'auteur a amélioré la méthode qu'il a indiquée précédemment pour la préparation de la β -nitronaphtaline.

Il ajoute à une solution chaude de 10 grammes de nitro-acétonaphtalide fusible à 171° (mélange d'ortho et de para), dans 150 centimètres cubes d'alcool, une solution de potasse caustique dans 14 parties d'eau, renfermant 60 0/0 de la quantité de potasse nécessaire pour la saponification complète. On chauffe ce mélange pendant deux heures, puis on le laisse refroidir. Dans ces conditions, l'orthonitro-acétonaphtalide n'est pas saponifiée, tandis que son isomère est transformé en p.-nitronaphtylamine. Ces deux combinaisons se déposent en cristaux qu'on peut séparer facilement par lévigation avec de l'alcool froid, le dérivé acétylé étant plus léger que la nitronaphtylamine; on peut aussi transformer cette dernière en sulfate et la séparer ainsi de la combinaison acétylée. Enfin, la méthode la plus avantageuse consiste à ajouter au mélange dissous dans l'alcool de l'azotite d'éthyle: il se forme un précipité brun, très difficilement soluble dans l'alcool; on filtre rapidement et on laisse cristalliser la solution filtrée qui renferme l'o.-nitro-acétonaphtalide fusible à 199°. On saponifie le mieux ce composé au moyen d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique et l'on obtient l'o.-nitronaphtylamine en aiguilles rouges, fusibles à 143°. En diazotant cette base au moyen de l'azotite d'éthyle et chauffant légèrement la solution alcoolique, on obtient finalement la β -nitronaphtaline qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau.

F. R.

Sur l'acénaphène; F. QUINCKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 609). — Les dérivés de l'acénaphène ont été peu étudiés jusqu'à

présent; l'auteur ayant à sa disposition une certaine quantité de ce produit, a entrepris cette étude dont il publie les premiers résultats et qu'il a l'intention de continuer.

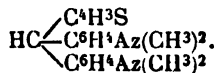
L'acénaphène qui a servi à ces recherches fond à 75°, se concrète à 93° et bout à 277°,5.

Lorsqu'on introduit une solution acétique d'acénaphène dans de l'acide nitrique privé de vapeurs rutilantes, on obtient le *mononitro-acénaphène* $C^{12}H^9(AzO^2)$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 102°. Ce composé donne, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, le *dérivé amidé* correspondant $C^{12}H^9(AzH^2)$ qui se présente sous la forme d'une substance ayant l'apparence de l'amiante, fusible à 96° et se colorant peu à peu en violet foncé sous l'influence de l'air.

Le mononitroacénaphène fournit, par oxydation au moyen de l'acide chromique, un acide dont l'étude n'est pas terminée.

F. R.

Sur le vert de thiophène; L. E. LÉVI (*D. ch. G.*, t. 20, p. 513). — En chauffant pendant environ six heures au bain-marie 1 partie d'aldéhyde thiophénique avec 2 parties de diméthylaniline, en présence d'une petite quantité d'alcool et de 3 à 4 parties de chlorure de zinc, l'auteur a obtenu une leucobase possédant la formule



Cette leucobase, qui correspond dans la série du thiophène à la leucobase du vert malachite de la série de la benzine, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 92-93°.

Elle donne, par l'oxydation, une matière colorante verte soluble dans l'eau, un peu plus jaune que le vert malachite. Sa solution devient rouge jaune par l'addition d'un acide; les alcalis en précipitent la base.

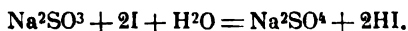
Le vert de thiophène donne avec les acides picrique, sulfurique et oxalique, des sels bien cristallisés. Il teint la soie directement et la laine en présence d'acétate de sodium.

Cette matière colorante est la première qui ait été préparée dans la série du thiophène.

F. R.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Nouvelle méthode de titrage des solutions d'iode et dosage volumétrique des sulfites en présence des hyposulfites ; W. KALMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 568). — L'auteur a décrit précédemment (*Ibid.*, t. 19, p. 728 ; *Bull.*, t. 46, p. 212) un procédé de titrage des solutions d'iode par l'acide sulfhydrique et par une solution titrée de potasse. Cette méthode, très commode d'ailleurs, offre encore l'inconvénient : 1° qu'on opère sur l'acide sulfhydrique ; 2° que l'état laiteux de la liqueur rend moins nette la fin de la réaction ; 3° que le soufre précipité peut englober un peu d'iode et fausser ainsi le résultat. L'auteur substitue aujourd'hui à l'acide sulfhydrique du sulfite neutre de sodium cristallisé (ce sel peut renfermer du sulfate sans inconvénient, mais il doit être exempt de bisulfite et de carbonate). La réaction est la suivante :



On prend une quantité convenable, mais non pesée, de sulfite, on la dissout dans l'eau et on la fait écouler au moyen d'une burette, jusqu'à décoloration, dans un volume mesuré de la solution d'iode à titrer. Alors on introduit un peu d'orangé de méthyle, lequel se décolore aussitôt, et on verse une solution titrée de potasse jusqu'à coloration jaune. (La concentration de cette lessive ne doit pas dépasser celle d'une liqueur décime.) Le dosage est donc ramené à une opération acidimétrique.

L'auteur expose ensuite un procédé de séparation volumétrique des acides sulfureux et hyposulfureux, fondé sur l'action de l'iode. Tandis que ce métalloïde donne avec un sulfite, comme on l'a vu, du sulfate et de l'acide iodhydrique *libre*, il transforme un hyposulfite en tétrathionate et iodure *neutre*, suivant la formule :



On fera donc agir le mélange de sulfite et d'hyposulfite dissous sur un volume mesuré d'une solution d'iode titrée comme précédemment, jusqu'à décoloration. Puis on ajoutera un peu d'orangé de méthyle et on versera une liqueur titrée de potasse, jusqu'à coloration jaune, pour doser l'acide iodhydrique. Il convient de prendre la solution d'iode au vingtième de la concentration normale, et la lessive de potasse au dixième. La quantité d'iode qui correspond au sulfite est mesurée par la quantité de potasse consommée ; il suffira de la retrancher de la quantité d'iode totale

pour obtenir la quantité de ce métalloïde qui correspond à l'hyposulfite.

Suivent les tableaux des essais à l'appui des méthodes proposées; l'auteur a en vue leur application à l'essai des marcs de soude, etc.; il termine en rappelant que M. Pisani (*Ch. Centralbl.* 1881, p. 412) avait suivi une marche analogue pour le dosage de l'acide sulfureux libre ou combiné, en présence de l'acide sulfurique. L. B.

Analyse de quelques eaux minérales; S.-M. LOSANITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1114). — Les résultats suivants sont rapportés à 1 kilogramme d'eau de chaque source.

	Wrnjaczka banja.	Bakowik.	Palanka.	Alexi- nacza banja.	Ribarska banja.	Wrnan- ka banja.	Bresto- waczka banja.
Température.....	35°,5	43°	»	46°,5	38°,7	83°,7	40°
Densité.....	1,0031	»	1,00357	1,00043	1,000345	1,001	1,00075
Résidu fixe.....	2,0146	2,3676	1,612	0,2066	0,326	1,0488	0,8345
Potassium.....	0,07984	0,05409	0,03348	0,00340	0,0117	0,0264	0,01402
Sodium.....	0,63704	0,79909	0,42511	0,00898	0,1039	0,3309	0,15224
Calcium.....	0,07681	0,12901	0,10283	0,07182	»	0,080	0,08000
Magnésium.....	0,06562	0,01682	0,04108	0,00370	0,0092	0,0400	0,00812
Fer.....	0,00240	0,00499	0,00960	0,00121	»	0,0007	»
Alumine.....	0,00105	0,00271	0,00199	0,00279	0,0010	0,0005	0,00140
Silice.....	0,11512	0,12185	0,06998	0,02244	0,0636	0,1135	0,06211
Anhydride sulfurique...	»	»	»	0,01236	0,0343	0,3166	0,47787
Chlore.....	0,04260	0,01775	0,03195	0,00370	0,0035	0,0368	0,04970
Anhydride carbonique...	3,61147	4,53046	3,69433	0,28814	0,0966	0,2346	0,03236
Acide sulfhydrique.....	»	»	»	»	0,0105	»	0,00425

L. B.

Détermination de la teneur en carbone des matières organiques de l'eau; A. HERZFELD (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2618). — En employant l'acide chromique comme moyen d'oxydation destiné à déterminer la teneur en carbone des matières organiques de l'eau, par la quantité d'acide carbonique formé, l'auteur a reconnu qu'on obtient quelquefois des nombres beaucoup trop élevés. Cela tient à ce que les combinaisons chlorées qui se trouvent dans l'eau perdent dans la réaction leur chlore, qui est compté comme acide carbonique.

L'auteur propose de remédier à cet inconvénient en ajoutant de l'antimoine finement et récemment pulvérisé dans le tube à chlorure de calcium de l'appareil destiné à absorber l'acide carbonique.

A. FB.

Réactions du furfurel; H. SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 20, p. 540). — Voelckel a montré, en 1851, que le furfurel est un produit constant de la distillation du bois ou du sucre au-dessous de 200°; depuis, divers auteurs ont généralisé ces observations. M. H. Schiff confirme le fait, en profitant de la coloration rouge intense que donne le furfurel avec une solution alcoolique et acétique de xylidine (mieux encore que d'aniline); il a fait un sel de *furoxylidine* $C^4H^3O.CH(C^6H^5.AzH^3)^2$. La réaction est d'une admirable sensibilité; si, par exemple, on chauffe dans un tube à essai jusqu'à commencement de décomposition 0^{me} 05 de sucre et qu'on introduise au milieu des vapeurs une bandelette de papier à l'acétate de xylidine, on voit la coloration rouge apparaître aussitôt. La réaction réussit avec tous les corps dits hydrates de carbone, tous les glucosides, même azotés, etc.; il faut, pour que la réaction soit concluante, que le tube soit bien purgé de toute poussière organique.

En utilisant cet essai, on trouve du furfurel dans une foule de produits alimentaires, bière, vin, vinaigre; il s'en forme dans presque toutes les opérations culinaires, dans la cuisson des légumes, dans la panification, la torréfaction du café et du cacao, dans la fumée de tabac (surtout non macéré).

Par contre, beaucoup de substances ne donnent pas la réaction: ainsi l'acide cholalique, ce qui tend à démontrer que ce n'est point un glucoside de l'acide oléique, comme on l'a supposé. Les corps gras et acides gras ne donnent point la réaction. Il en est de même des dérivés des acides mucique et pyromucique (sauf, bien entendu, lorsqu'on a cherché à les transformer en aldéhyde pyromucique).

L. B.

Détermination quantitative de la râpure de bois dans le papier; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 808).

— Il est assez important, au point de vue technique, de savoir reconnaître si un papier donné renferme dans sa pâte des fibres ligneuses (non désincrustées chimiquement) mêlées aux fibres cellulosiques. On sait, en effet, que les papiers lignifères, sous l'influence de la matière incrustante du bois, lorsqu'ils sont exposés à la lumière, jaunissent ou brunissent et deviennent cassants, friables. On possédait jusqu'alors un certain nombre de réactifs pour déceler qualitativement le ligneux dans le papier, mais on ne connaissait pas de méthode pratique de dosage.

L'auteur fait connaître un procédé de dosage colorimétrique fondé sur la propriété qu'a la *diméthylparaphénylène-diamine* de

rougir fortement à l'air en présence du ligneux. Il suffit de presser légèrement pendant quelques instants entre deux feuilles du papier à essayer une bandelette humide de papier réactif, pour voir apparaître une coloration rouge fuchsine variable avec la proportion de ligneux. M. Sembritzki a fait préparer une série de 10 papiers types de composition connue; il suffit donc d'avoir l'échelle des teintes qu'ils fournissent pour apprécier à 5 ou 10 0/0 près la teneur en ligneux d'un échantillon quelconque.

Le papier réactif (très stable à l'air sec) et l'échelle des colorations fournies par les papiers types se trouvent parmi les produits de la maison Schuchardt. Il est inutile d'insister sur la commodité de cette petite opération, qui se fait instantanément, sans matériel, et, s'il est besoin, à la dérobée.

Voici, du reste, la valeur des degrés de l'échelle :

Numéros.....	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Teneur en ligneux 0/0.	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80
Vaut une goutte de li- queur normale d'iode étendue au.....	2000*	1000*	"	"	"	500*	"	"	"	100*

L'auteur se propose de même d'employer colorimétriquement son papier à la *tétraméthylparaphénylène-diamine*, beaucoup plus sensible, en vue d'apprécier le pouvoir oxydant (ou réducteur) des liquides de l'organisme. (Voir *D. ch. G.*, t. 19, p. 3195 et 3217; *Bull.*, t. 47, p. 387 et 388.)

L. B.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Recherches sur les phénomènes d'oxydation dans l'organisme animal; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 256). — La tétraméthylparaphénylènediamine, employée en injections intra-veineuses ou en injections sous-cutanées, tue les animaux à sang chaud : pigeons, lapins, avec de violentes convulsions; à l'autopsie, on ne trouve en général rien de particulier; le foie et la bile contiennent des traces de la base.

Les grenouilles en bonne santé oxydent complètement le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine; le sulfate et l'acétate, en injections sous-cutanées, produisent chez l'animal vivant une coloration violette des muscles sous-jacents à l'injection; la formation de cette matière colorante violette est plus rapide au contact de l'air.

Les grenouilles conservées pendant quelque temps et en état d'inanition oxydent plus difficilement la base : on facilite l'oxydation en ajoutant du sucre à la solution du chlorhydrate.

Introduite en injection intra-veineuse chez la grenouille, la base se retrouve sans altération dans le sang, le foie, la bile, dans quelques muscles et dans le système nerveux central; le foie se colore en violet au contact de l'air. La muqueuse de l'estomac et de l'intestin est incolore; la tunique musculaire de ces organes se colore en violet au contact de l'air pour redevenir incolore au bout d'une demi-heure ou d'une heure.

Ces expériences démontrent, suivant l'auteur, que le protoplasma, quoique réducteur, peut accomplir en présence de l'air les oxydations les plus énergiques, et que les organes qui survivent après la mort continuent les oxydations en présence de l'oxygène. Les organes qui renferment du glycogène pendant la vie (muscles au repos, foie) transforment par oxydation la tétraméthylparaphénylènediamine en produits de condensation moléculaire (matière colorante violette), tandis que les muscles en activité, les glandes de l'intestin, la peau, le système nerveux central, l'oxydent complètement pour le transformer en composés incolores.

La diméthylparaphénylènediamine se comporte comme la base précédente, mais son oxydation est plus lente et plus difficile.

En injections sous-cutanées ou intra-veineuses, elle tue les animaux à sang chaud avec de violentes convulsions et avec tous les phénomènes décrits par Brieger pour la tétanine. Le cœur et le poumon se colorent rapidement en bleu après la mort, par suite de l'oxydation de la base; il en est de même de la surface des muscles et du foie. Le sang contient de la base inaltérée, la bile et l'urine n'en renferment pas.

Chez les grenouilles en inanition, l'oxydation de la base est presque nulle, et on peut la retrouver dans la plupart des organes. Les grenouilles en bonne santé l'oxydent au contraire lentement et complètement. Si l'on emploie des doses trop fortes de base en injections sous-cutanées, à l'état de sulfate ou d'acétate, les grenouilles sont narcotisées; la peau, les muscles, le cœur, le foie, se colorent rapidement en bleu foncé au contact de l'air. AD. F.

Sur une nouvelle ptomaïne produisant le tétanos;
L. BRIEGER (*D. ch., G.*, t. 19, p. 3119). — Nicolaïer et plus tard Rosenbach ont étudié un bacille anaérobie, producteur d'acès tétaniques. D'un bouillon renfermant surtout ce bacille, l'auteur a extrait une ptomaïne, dont l'injection aux animaux produit les

mêmes effets que l'injection du bacille. Cette base, la *tétamine*, répond à la formule $C^{12}H^{20}Az^2O^4$; on la rencontre également dans les cadavres abandonnés à la putréfaction. A côté de cette base, s'en trouve une autre, analogue par ses effets.

Pour l'extraire, on acidifie par l'acide chlorhydrique des cultures dans le bouillon de bœuf, âgées de quatre à six semaines; on fait bouillir, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, on traite par l'acétate de plomb et l'alcool. Dans la liqueur filtrée, on précipite le plomb à l'état de chlorure, et, après avoir chassé l'alcool par l'hydrogène sulfuré, on filtre, on alcalinise fortement et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le produit de la distillation, acidifié par l'acide chlorhydrique, est évaporé à sec et épuisé par l'alcool. On obtient ainsi, indépendamment d'un peu de putrescine, $C^5H^{12}Az^2$, qu'on sépare à l'état de picrate, une base qui donne avec le chlorure d'or un sel double, $C^5H^{11}Az \cdot HCl \cdot AuC^{23}$, très soluble, fusible à 130° . La base libre bout vers 100° ; son chlorhydrate, fusible à 205 , est très soluble dans l'eau et l'alcool absolu, le chloroplatinate cristallise en lamelles qui se décomposent à 240° .

Cette base fournit avec l'acide phosphotungstique un précipité, avec l'acide phosphomolybdique un précipité jaune, avec l'iodure de potassium et de bismuth un précipité cristallin rouge. L'acide picrique fournit une combinaison cristallisée en aiguilles très solubles.

L'auteur ne connaît pas encore la constitution de cette base; il décrit les accès tétaniques produits sur les animaux par des injections hypodermiques.

A. FB.

BIBLIOGRAPHIE.

Le *cours de chimie* que M. A. Gautier vient de publier (1) se compose de deux volumes grand in-8° : *Chimie minérale* et *Chimie organique*. Ils forment environ 1400 pages de texte.

Un traité classique moderne qui ne fut ni une encyclopédie générale ni un traité élémentaire abrégé, obligé par sa brièveté même à sacrifier un peu les faits et les méthodes, était, pensons-nous, nécessaire. Les anciens ouvrages si bien construits de M. Regnault, Malaguti, Cahours, A. Wurtz, avaient vieilli; et c'est en s'inspirant de ces modèles que M. A. Gautier paraît avoir conçu son livre. Les idées fondamentales, les théories modernes, les

(1) J.-F. Savy, éditeur.

réactions types y sont exposées avec soin, mais en même temps l'auteur décrit les corps importants, détaille quelquefois les faits fait connaître les exceptions aux lois qu'on généralise trop, donne la pratique des méthodes susceptibles d'applications.

Dès le début, l'auteur définit les notions d'*inertie* et de *masse*, et de ces deux propriétés essentielles de la matière il déduit la nature des phénomènes chimiques, le principe de la dissociation et de la décomposition des corps par la chaleur. Il expose ensuite les lois qui régissent les combinaisons, lois relatives aux poids et lois thermochimiques. La constitution des gaz, l'atOMICITÉ, la structure moléculaire. Le premier volume décrit ensuite successivement les métalloïdes et les métaux. On lira avec grand profit les chapitres consacrés à la flamme, aux eaux potables et minérales, à l'azote et à l'air atmosphérique, à la toxicologie du phosphore et de l'arsenic, etc., et dans la seconde partie de ce volume, tout ce qui a trait à l'origine et à la classification des métaux, aux modifications que les données thermochimiques imposent aux lois de Berthollet, la recherche analytique et spectroscopique des métaux, aux poudres explosives, à l'alcalimétrie, aux ciments et mortiers, aux verres et porcelaines, à la photographie, aux méthodes générales et spéciales de la métallurgie, etc.

Le second volume, consacré à la *chimie organique*, n'est pas moins intéressant. Il débute par une leçon relative à l'analyse immédiate, analyse que l'on devrait voir partout traitée; puis, après les préliminaires nécessaires, l'auteur, dans une leçon toute nouvelle, montre comment les méthodes de synthèse permettent de passer du carbone minéral aux corps organiques complexes. On remarquera dans ce volume les chapitres consacrés à l'isomérisie, à l'action de la chaleur sur les corps organiques, à l'isomérisie de position des composés aromatiques, etc., et surtout ceux qui ont trait aux alcaloïdes naturels, dont l'auteur expose avec soin les propriétés et les caractères, aussi bien que la constitution et la synthèse s'il y a lieu.

Le *cours de chimie* se termine par un chapitre très important sur les *méthodes générales de transformation des corps organiques*, chapitre où l'auteur résume l'ensemble des voies et moyens par lesquels nous introduisons dans les corps radicaux ce que nous appelons : *oxhydryle*, *carboxyle*, *amidogène*, etc., etc., qui leur confèrent leurs fonctions caractéristiques fondamentales.

L'ouvrage de M. Gautier représente l'état actuel de nos connaissances et de nos théories modernes. Il est d'une clarté saisissante, on ne saurait recommander un meilleur livre.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 JUIN 1887.

Présidence de M. SILVA.

Sont nommés membres résidants :

M. DORANGE, 51, rue de la Michodière ;

M. LOCHERT, 7, rue de Tournon.

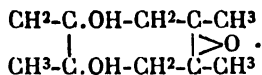
M. OLIVIER-HECTOR DE ROCHEFONTAINE, 32, rue Franklin, Lyon, est présenté par MM. FRIEDEL et LÉON ROUX, pour devenir membre non résidant.

M. MAQUENNE entretient la Société des recherches qu'il a entreprises sur la dambonite et le dambose. La dambonite, ou sucre de caoutchouc, se décompose par l'acide iodhydrique en donnant de l'iodeure de méthyle (2 molécules) et du dambose. Une étude approfondie des propriétés physiques et cristallographiques de cette substance a montré son identité avec l'inosite ; tous deux se déposent de l'acide acétique en cristaux anhydres, tandis que la solution aqueuse les fournit avec 2 molécules d'eau. L'identité a été confirmée par la comparaison des limites d'éthérification de ces deux substances et des propriétés des hexacétines obtenues.

M. A. COMBES montre que l'hydrogénation en milieu acide de l'acétylacétone fournit le glycol amylique bisecondaire normal symétrique



on obtient en même temps un alcool tétratomique, qui est à ce glycol ce que la pinacone est à l'alcool isopropylique. Il a obtenu un anhydride de ce glycol



Il rappelle qu'il a indiqué précédemment une réaction qui permet de préparer les homologues de l'acétylacétone. Leur hydrogénation fournit une série d'alcools polyatomiques nouveaux.

M. HANRIOT signale quelques-uns des résultats obtenus par

M. CH. RICHET et par lui dans le cours de leurs études sur les échanges respiratoires. Les deux seules causes notables d'augmentation de l'acide carbonique excrété sont la digestion et le mouvement. En soumettant un individu au jeûne, puis à des régimes exclusifs de viande, de graisses, de glycérine et de féculents, ils ont pu s'assurer que l'augmentation d'acide carbonique produit pendant la digestion n'a lieu que pendant ce dernier régime.

De plus, le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ qui est 0,72 pendant le jeûne, peut atteindre 1,25 pendant la digestion des féculents. On ne peut donc admettre qu'il s'agisse là d'une simple combustion du glucose. L'excès d'acide carbonique trouvé provient de la transformation du glucose en graisse; transformation qui ne peut avoir lieu qu'avec départ d'acide carbonique sans absorption d'oxygène.

Pendant le travail musculaire, l'excès de CO_2 produit est très exactement proportionnel au travail effectué. Mais le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ qui correspond pendant le repos et le jeûne à la combustion des graisses s'élève de 0,72 à 0,90 pendant le travail. Les réserves de l'organisme en glucose étant trop faibles pour admettre que c'est cette substance qui est brûlée pendant le travail musculaire, les auteurs croient pouvoir admettre que c'est la glycérine des graisses qui brûle seule pendant le travail. Ils l'ont vérifié en faisant ingérer à un individu à jeun de grandes quantités de glycérine, puis lui faisant exécuter un travail violent. Le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$ est resté le même pendant le repos et le travail.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

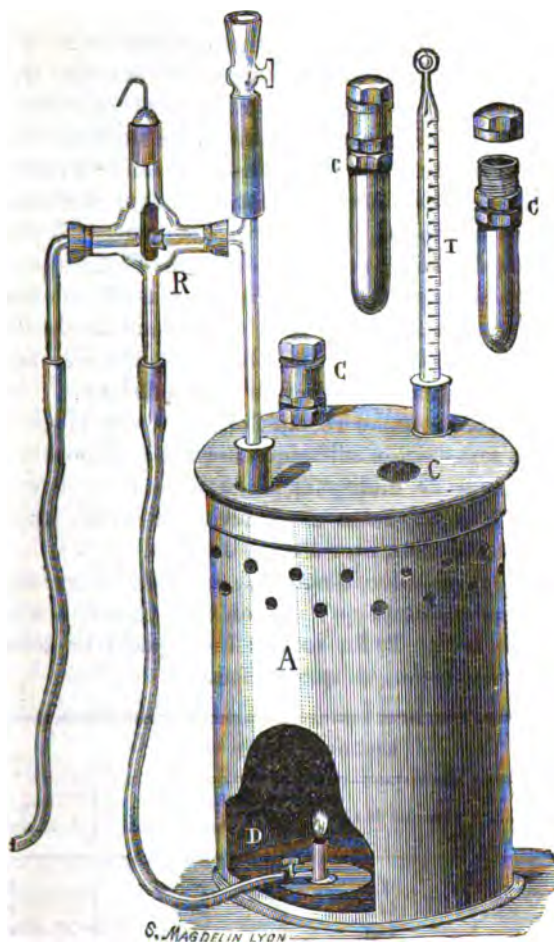
N° 108. — Sur un nouvel appareil pour le dosage précis de l'urée dans les liquides de l'organisme; par MM. P. CAZENEUVE et HUGOUNENQ.

Comme tous les corps organiques qui font partie des amides, l'urée chauffée en vase clos, à une température suffisamment élevée, en présence d'un grand excès d'eau, s'hydrate et donne le sel ammoniacal correspondant, le carbonate ammonique.

Provoquer cette transformation de l'urée, pour doser ensuite le carbonate d'ammoniaque par un simple titrage alcalimétrique, tel est le but de l'appareil que nous venons de faire construire en appli-

quant le principe de la méthode nouvelle imaginée par l'un de nous (1).

A l'intérieur d'un cylindre en cuivre rouge A, est disposé un bain d'huile également en cuivre; ce bain peut être chauffé par



une source de chaleur D et porté à une température que le thermomètre T mesure, que le régulateur R maintient constante.

Dans le bain d'huile plongent deux gros tubes de bronze fermés à un bout et éprouvés à une pression supérieure à 60 atmosphères; les tubes sont recouverts intérieurement d'une couche de platine déposée par voie électrolytique; la partie supérieure en est filetée,

(1) HUGOUNENQ, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1883.

pour permettre à un couvercle métallique de s'y visser solidement ; une rondelle de plomb garnit le fond de ce couvercle et achève de rendre la fermeture parfaitement hermétique. Deux clefs, jointes à l'appareil, gouvernent les vis et permettent d'ouvrir ou de fermer exactement les tubes.

Voici l'opération : On prélève un échantillon de 25 à 30 centimètres cubes environ ; on l'additionne d'une certaine quantité de noir animal non lavé, on agite quelques instants et on filtre. L'urine passe neutre et sensiblement décolorée. Le noir agit moins bien sur les urines de malades, lesquelles sont souvent riches en pigments. Le dosage alcalimétrique n'est cependant pas entravé.

A l'aide d'une pipette, on prélève exactement 10 centimètres cubes d'urine qu'on laisse couler dans le tube C. On ajoute 20 centimètres cubes environ d'eau distillée, on visse le couvercle avec soin, et on chauffe à 180°. Au bout d'une demi-heure de chauffe, on laisse refroidir le tube, on recueille le liquide avec lavage convenable du tube, et on fait le dosage alcalimétrique.

Nous employons comme réactif l'orangé 3 ou la phtaléine du phénol. On se sert d'acide sulfurique normal à 40 grammes de SO_3 par litre. Il suffit de multiplier par 3 le nombre de centimètres cubes de la solution acide employée pour avoir, exprimée en grammes, la teneur d'un litre d'urine en urée.

Il nous reste à justifier le nouveau procédé, en faisant ressortir l'exactitude des résultats qu'il fournit : 1° Quand il s'agit d'une solution d'urée pure ; 2° En second lieu, quand le dosage porte sur un liquide complexe, tel que l'urine.

SOLUTIONS D'URÉE PURE.			
Richesse vraie.	Procédé de Liebig.	Procédé à l'hypobromite.	Méthode alcalimétrique.
12.8 ‰	13.6 ‰	12.6 ‰	12.8 ‰
14.0	14.3	13.1	13.0
15.0	15.1	14.4	15.0
16.0	16.4	15.1	16.2
17.0	17.1	16.0	16.9
18.0	18.4	16.9	18.0
19.0	19.0	18.5	19.0
24.0	24.1	22.4	24.0
28.0	28.3	»	28.0

Les chiffres précédents expriment les résultats comparatifs obtenus par la méthode de Liebig, par la méthode de l'hypobromite et

par le procédé alcalimétrique sur des solutions diverses d'urée à des titres connus.

L'urée peut-elle être dosée dans l'urine avec autant d'exactitude? *A priori*, il semble que les substances contenues dans l'urine peuvent créer des difficultés. Il n'en est rien.

1° Si l'urine normale est colorée et acide, conditions défavorables, nous ferons remarquer que le noir animal la décolore presque complètement et sature l'acidité.

2° D'autre part, l'urine contient des sels (chlorures, sulfates, phosphates) qui peuvent faire la double décomposition avec le carbonate d'ammoniaque ; mais les résultats ne sont pas modifiés. En effet, l'ammoniaque, dans un milieu neutre, ne peut être saturée qu'au prix de la mise en liberté d'une quantité de base strictement équivalente, et partant le titrage alcalimétrique garde encore ici sa rigueur absolue.

3° On peut craindre que les autres corps azotés de l'urine donnent également du carbonate d'ammoniaque à haute température en présence de l'eau.

L'un de nous (1), dans sa thèse inaugurale, a publié des résultats d'expérience qui répondent à cette objection.

On a chauffé, pendant plus d'une heure, en tubes scellés et en présence de l'eau, à des températures comprises entre 180-190°, de la leucine, de la tyrosine, des peptones, de l'acide urique, de l'acide hippurique, de la xanthine ; ces corps ont été chauffés isolément, puis mélangés et chauffés encore ; on n'a pu constater la formation de carbonate d'ammoniaque. Une seule substance donne, comme l'urée, du carbonate d'ammoniaque quand on la chauffe en vase clos : c'est la créatinine. Mais la créatinine n'existe qu'en petite quantité dans l'urine, et sa présence ne trouble pas sensiblement l'exactitude des résultats.

Les corps azotés dont il a été question plus haut ont été chauffés ensuite en présence de phosphates, de chlorures, de sulfates de sodium seuls ou mélangés. La teneur en urée des urines artificielles ainsi produites n'a jamais varié.

Enfin on a constaté que l'urine filtrée sur le noir n'abandonnait pas l'urée à cet agent décolorant. L'urée a été dosée dans une urine avant et après filtration sur le noir ; la moyenne de 8 dosages a donné 12,7 dans le premier cas, 12,7 dans le second (2).

(1) HUGOUNENQ, *loc. cit.*

(2) Le glucose chauffé à 180° se colore trop pour rendre possible le dosage alcalimétrique des urines sucrées. Quant à l'albumine, il faut l'éliminer d'abord par l'acide azotique à chaud, neutraliser exactement par la soude et opérer comme sur une urine normale.

En résumé, cette méthode est appelée, croyons-nous, à rendre des services dans les recherches physiques ou physiologiques qui demandent une certaine précision. Elle nous paraît offrir certains avantages sur la méthode de Millon, déjà très satisfaisante. Le dosage alcalimétrique est plus facile et plus simple que le dosage de gaz par pesée ou par évaluation volumétrique, comme l'ont pratiqué Millon, Gréhan, Boymond et autres avec l'azotate et l'azotite de mercure.

L'appareil que nous avons fait construire demande peu de surveillance; il évite de sceller des tubes de verre; il est d'un maniement facile et pourra être utilisé pour le dosage de l'urée, aussi bien dans le sang que dans les urines.

N° 109. — Sur deux principes cristallisés extraits du santal rouge, la ptérocarpine et l'hémoptérocarpine; par MM. P. CAZENEUVE et HUGOUNENQ.

Les premières recherches sur la composition chimique du bois de santal (*Pterocarpus Santalinus*) sont dues à L. Meier (1), qui en isola un principe rouge cristallisé auquel il donna le nom de *santaline*. L. Meier extrayait la santaline en épuisant le bois par l'éther: l'extrait était lavé à l'eau et repris par l'alcool; on précipitait la solution alcoolique par l'acétate de plomb; enfin le liquide, débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfurique, abandonnait la santaline.

Weyermann et Hœffely (2) reprirent l'étude de la santaline et exprimèrent par la formule $C^{15}H^{14}O^3$ les résultats de l'analyse que leur fournit la substance préparée en suivant le procédé de L. Meier.

Weidel (3) a étudié à son tour le santal, en traitant le bois par une solution alcaline bouillante, filtrant et neutralisant le liquide: le précipité qui prend naissance, épuisé après dessiccation par l'éther, abandonnait à ce véhicule une substance cristalline, incolore, que Weidel appela *santal* et à laquelle il assigna la formule $C^8H^6O^3 + 0,5H^2O$. Le santal, attaqué par les alcalis, donne de l'acide protocatéchique et de l'acide carbonique comme le pipéronal avec lequel il est du reste isomérique.

En épuisant complètement le bois de santal, Weidel a, en outre, retiré des dernières liqueurs extractives une substance rouge vaguement cristallisée, différente du santal incolore aussi bien que

(1) L. MEIER, *Archiv. d. Pharm.*, t. 56.

(2) WEYERMANN et HÖFFELY, *Ann. d. Ch. u. Pharm.*, t. 74.

(3) WEIDEL, *Ber. d. d. chem. Ges.*, t. 2.

de la santaline de L. Meier. Weidel a assigné à ce corps nouveau la formule $C^{14}H^{12}O^4$.

Plus tard, en 1878, Franchimont (1) et Sicherer ont retiré du santal, aussi bien que du bois de Caliatour, un principe amorphe, fondant vers 104° et possédant la composition $C^{17}H^{16}O^6$. Ce principe, attaqué en vase clos par l'acide chlorhydrique, fournit environ 1 molécule de chlorure de méthyle pour 1 molécule de matière première : il reste une résine noire d'où l'on peut extraire un corps amorphe en $C^8H^{10}O^5$; enfin l'acide qui a servi à l'attaque tient en solution un corps cristallisé en aiguilles, dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Trois ans avant la publication de ce dernier travail, en 1875, l'un de nous (2), épuisant par l'éther à 56° un mélange intime de bois de santal pulvérisé et de chaux éteinte, avait obtenu un corps magnifiquement cristallisé dont il avait fait une étude sommaire et auquel il avait attribué la formule $C^{12}H^{10}O^3$. Ce corps, différent des substances précédemment décrites, était en réalité un mélange, comme nous l'a montré l'étude plus complète de cette question que nous venons de reprendre.

I. Le bois de santal pulvérisé est mélangé intimement avec son poids de chaux récemment éteinte. On humecte d'eau, on dessèche la masse au bain-marie et on l'épuise par l'éther à 56° . La chaux forme avec la matière colorante une laque insoluble dans l'éther et avec les résines des résinates également peu solubles. L'éther passe coloré en jaune; on distille à siccité et on reprend le résidu par la plus petite quantité possible d'alcool bouillant à 93° . Par refroidissement, les deux corps, la ptérocarpine et l'homoptérocarpine, cristallisent ensemble souillés encore de matière résineuse; une deuxième cristallisation donne les corps à peu près purs; on fait cristalliser dans l'éther à 56° bouillant qui abandonne encore les deux corps mélangés. On distingue nettement au milieu de longues aiguilles constituées par l'homoptérocarpine des lamelles cristallines qui ne sont autre chose que de la ptérocarpine. On sépare les deux corps par le sulfure de carbone pur qui dissout à froid très facilement l'homoptérocarpine et laisse à peu près intacte la ptérocarpine qui n'est soluble que dans un grand excès de ce véhicule bouillant.

Le santal renferme à peu près 5 grammes d'homoptérocarpine et 1 gramme de ptérocarpine par kilogramme (3).

(1) FRANCHIMONT, *Ber d. d. chem. Ges.*, t. 12, p. 14.

(2) P. CAZENEUVE, *Bull. Soc. chim.*, t. 22, p. 97.

(3) Ces corps ont été présentés à l'Exposition de la Société chimique, 1887.

II. *Ptérocarpine*. — Ce corps est blanc, bien cristallisé, complètement insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther qui l'abandonne de la solution bouillante en lamelles cristallines. Le sulfure de carbone ne dissout pas à froid la ptérocarpine, il la dissout à l'ébullition. Le chloroforme l'abandonne en prismes magnifiques que M. Morel, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Lyon, a bien voulu déterminer et sur lesquels il nous a fourni la note suivante :

« Les cristaux se présentent en tables carrées, tronquées au sommet et biselées sur deux des côtés parallèles; quelques-uns de ces cristaux atteignent 5 à 6 millimètres d'épaisseur.

L'étude des éléments de symétrie de ces cristaux montre qu'ils appartiennent à un système clinorhombique dont la forme la plus générale est p , m , h^1 , g^1 , e^1 , o^1 , $d^{1/2}$. C'est la face h^1 qui présente le développement le plus considérable, développement qui donne aux cristaux la forme tabulaire qui les caractérise; la face p est surtout développée perpendiculairement au plan de symétrie; les faces m et g^1 sont relativement étroites et quelquefois presque linéaires: la face g^1 disparaît même quelquefois, mais alors la facette o^1 apparaît, elle aussi, à l'état linéaire; le développement des faces m n'est pas toujours très symétrique; souvent deux de ces faces, qui sont alors des faces parallèles font presque disparaître dans leur développement les deux autres faces m ainsi que la face g^1 . Quant aux faces $d^{1/2}$, elles paraissent assez régulièrement développées; mais il est rare que des deux faces qui se trouvent à l'extrémité de la même arête o^1 , l'une, celle de gauche, ne soit pas plus grande que celle de droite.

La face e^1 mérite une mention spéciale; son développement peut être variable, mais elle présente dans tous les cas une hémiedrie intéressante, car la face e^1 ne se rencontre, autant qu'on en puisse juger, que sur le côté droit des cristaux; dans un cristal symétrique, cette même face ne se trouverait que sur le côté gauche; il est facile de reconnaître que les cristaux ainsi obtenus ne seraient pas superposables, et, en effet, un pouvoir rotatoire considérable est corrélatif, dans les dissolutions de la substance, de l'hémiedrie que l'on vient de signaler. Il convient cependant de dire que la dissolution est fortement lévogyre, tandis que les cristaux sont hémiedres à droite. Mais il est facile de reconnaître que cette hémiedrie droite deviendrait une hémiedrie gauche si l'on prenait pour base du cristal la face h^1 dont le symbole serait alors p , tandis que les faces hémiedriques e^1 deviendraient les

faces m ; il y aurait alors corrélation complète entre le signe de la rotation et la position des faces hémédriques.

Les rapports des axes sont :

$$a : b : c = 0,6746 : 1,0000 : 0,5731,$$

l'inclination de l'axe c sur le plan des deux autres est :

$$\omega = 82^{\circ}12',$$

et l'angle antérieur à la base est :

$$\alpha = 68^{\circ}1'.$$

Pour les éléments angulaires, on a obtenu les résultats suivants :

	Angles.	Mesurés.	Calculés.
sur h^1	$m : h^1$	124° 18'	124° 15'
	$m : m$	68 30	68 30 *
	$m : g^1$	145 42	145 45
	$h^1 : g^1$	90	90
	$m : d^{1/2}$	138 21	138 27
	$m : p$	94 17	94 22
	$d^{1/2} : p$	125 55	125 55 *
	$d^{1/2} : h^1$	119 57	119 59
	$g^1 : e^1$	130 13	130 21
	$g^1 : p$	90	90
	$e^1 : p$	139 46	139 39
sur o^1	$h^1 : o^1$	125 42	125 37
	$h^1 : p$	97 48	97 48 *
	$o^1 : p$	152 6	152 11

On a marqué d'un astérisque les angles qui ont servi au calcul des axes et à la vérification des mesures.

La ptérocarpine est fortement lévogyre; pour une solution de 4 π ,64 dans 100 centimètres cubes de chloroforme nous avons obtenu $[a]_D = -211^{\circ}$. Chauffé au-dessus de 145°, ce corps se ramollit et fond à 152° en se colorant légèrement en jaune; soumis à l'analyse élémentaire, il nous a donné les résultats suivants :

Pour 0 π ,5249 de matière, 1 π ,3185 de CO $_2$ et 0 π ,2285 d'H $_2$ O, soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ^{10} H ^{8} O ^{3} .
C	68.50	68.18
H	4.83	4.54

La ptérocarpine paraît donc répondre à la formule C ^{10} H ^{8} O ^{3} ; c'est un corps neutre aux réactifs : insoluble dans les acides,

insoluble dans la potasse concentrée même à l'ébullition; il est attaqué par la potasse fondante en donnant une odeur qui rappelle la coumarine; l'acide azotique le colore en vert en le dissolvant.

L'homoptérocarpine nous présentera ces mêmes propriétés générales.

III. *Homoptérocarpine*.— C'est une substance blanche, très bien cristallisée, soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. L'alcool froid n'en dissout que fort peu; à l'ébullition, il la dissout au contraire très bien et l'abandonne par refroidissement en magnifiques aiguilles non mesurables qui atteignent plusieurs centimètres de longueur.

Comme la ptérocarpine, l'homoptérocarpine est fortement lévogyre. Pour une solution de 4^{rr},22 dans 100 centimètres cubes de chloroforme, nous avons obtenu $[a]_D = -199^\circ$. Vers 70°, ce corps se ramollit; il commence à fondre à 82°, mais la fusion n'est complète qu'à 86°. Fondu, il garde plusieurs jours l'état pâteux, puis se prend peu à peu en une masse blanche, dure et cassante qui est de l'homoptérocarpine inaltérée.

A l'analyse élémentaire, ce corps a fourni les résultats suivants :

1° Pour 0^{rr},2693 de matière, 0^{rr},6993 CO² et 0^{rr},1401 H²O ;

2° Pour 0^{rr},3164 de matière, 0^{rr},8183 CO² et 0^{rr},1607 H²O.

Ce qui, traduit en centièmes, donne :

	Trouvé.		Calculé pour C ¹³ H ¹² O ³ .
	I.	II.	
C.....	70.81	70.53	70.58
H.....	5.77	5.65	5.88

L'homoptérocarpine semble donc répondre à la formule C¹³H¹²O³; elle ne diffère que par 2CH² de la ptérocarpine.

La potasse en solution concentrée, à 40 0/0, n'attaque pas l'homoptérocarpine, même à 200°, en vase clos, après quatre heures de chauffe. La potasse fondante l'attaque vers 240°; en projetant l'homoptérocarpine par petites quantités, on observe des fumées blanches dont l'odeur agréable rappelle celle de la coumarine; si on recueille ces vapeurs, on constate qu'elles laissent déposer par condensation une matière molle, qui, reprise à chaud par l'alcool, abandonne à froid des aiguilles blanches et fines fondant à 82° et offrant toutes les propriétés de l'homoptérocarpine : c'est une minime portion de la substance qui s'est volatilisée sans décomposition. La majeure partie s'est transformée en acide carbonique et en un phénol offrant toutes les réactions

colorées de la phloroglucine, qu'on a extrait par agitation avec l'éther après saturation de la potasse par l'acide sulfurique.

Si on chauffe à 120°, dans un tube scellé, 5 grammes d'homoptérocarpine avec 10 grammes d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une résine noire à reflets métalliques, qui rappelle le produit obtenu par Barth et Weidel en chauffant à 190° en tubes scellés la résorcyne avec l'acide chlorhydrique concentré. Ces chimistes avaient obtenu ainsi l'éther résorcinique $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$. Nous avons cherché également à isoler ce produit de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'homoptérocarpine en suivant la marche indiquée par les chimistes allemands. Nous avons obtenu une petite quantité de substance que nous n'avons pu caractériser que par des analogies de coloration avec l'éther résorcinique. L'acide qui surnage la résine dans les tubes scellés est coloré en jaune. En chassant l'acide et reprenant par l'ammoniaque, on obtient une matière colorante très fluorescente, offrant l'aspect et la puissance colorante des fluorescéines. Enfin, on peut constater dans le tube la présence du chlorure de méthyle que nous avons caractérisé par la couleur verte de sa flamme et par la formation du sulfure de méthyle.

IV. — Toutes ces réactions nous autorisent à penser que l'homoptérocarpine renferme le groupement d'un phénol polyatomique et un ou plusieurs groupes méthyliques. Sa stabilité en présence des alcalis la rapproche des anhydrides internes de la série aromatique, des coumarines.

La ptérocarpine appartient aussi à ce groupe suivant toutes probabilités.

Nous poursuivons cette étude.

N° 110. — Sur les chlorhydrates de chlorures. Chlorhydrate de perchlorure de fer; par M. R. ENGEL.

Dans une note précédente (*Bull.*, t. 45, p. 653), j'ai montré que l'acide chlorhydrique précipite les chlorures de leur solution, de telle sorte qu'à l'origine un équivalent d'acide chlorhydrique déplace sensiblement un équivalent du chlorure.

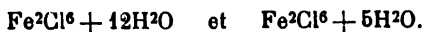
Cette loi a été vérifiée pour un grand nombre de chlorures, les uns peu solubles, les autres déliquescents, les uns cristallisant à l'état anhydre, les autres cristallisant avec plusieurs molécules d'eau. Elle s'applique aux chlorures des métaux bivalents comme aux chlorures des métaux monovalents.

Il y a pourtant à cette loi des exceptions. Mais alors on peut prévoir l'existence d'un chlorhydrate de chlorure.

C'est ainsi qu'en observant que l'acide chlorhydrique ne diminue pas la solubilité du chlorure de zinc, j'ai pu préparer des chlorhydrates de chlorure de zinc bien définis. (*Bull.*, t. 45, p. 656.)

J'ai pu également obtenir un chlorhydrate de chlorure d'étain (*C. R.*, juillet 1886) en magnifiques cristaux que M. Seubert (*Ber. der deutsch. chem. Ges.*, mars 1887) a préparé après moi en confirmant tous les résultats auxquels j'étais arrivé.

L'acide chlorhydrique ne précipite pas la solution même très concentrée de perchlorure de fer; le gaz chlorhydrique sec liquéfie au contraire les deux hydrates de perchlorure de fer



L'existence d'un chlorhydrate de perchlorure de fer était donc probable. Ce corps a été entrevu par M. Sabatier (*C. R.*, 1881), qui n'est pas arrivé à l'isoler (1). J'ai pu, au contraire, préparer facilement de grandes quantités de chlorhydrate de perchlorure de fer, en opérant de la manière suivante :

J'ai pris pour point de départ le perchlorure de fer en plaques du commerce. En traitant ce produit par un courant d'acide chlorhydrique sec, on le voit peu à peu se liquéfier et finalement on obtient un liquide au fond duquel reste un dépôt d'un corps brun pulvérulent dont le poids atteint souvent le dixième du poids du perchlorure de fer mis en œuvre. Ce corps brun, dont la composition n'est d'ailleurs pas constante, renferme toujours moins de chlore qu'il n'en faut pour que tout le fer soit à l'état de perchlorure. Il faut donc l'envisager comme un oxychlorure insoluble dans l'acide chlorhydrique. On en débarrasse le liquide soit par

(1) A la suite d'une Note que j'ai publiée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, M. Sabatier a fait remarquer qu'il avait déjà donné la composition du chlorhydrate de perchlorure de fer (*Bulletin*, p. 197, 1881).

Je m'empresse de reconnaître la priorité de M. Sabatier. La Note qu'a publiée M. Sabatier dans le *Bulletin*, dix jours après sa communication à l'Académie, renfermait identiquement les mêmes faits, sauf quelques lignes, vers la fin, dans lesquelles ce savant donnait la composition du chlorhydrate de perchlorure de fer. Cette différence entre les deux Notes m'avait échappé.

Dans tous les cas, il n'était pas inutile de confirmer le travail de M. Sabatier qui même dans sa seconde Note disait : « L'excessive déliquescence de ce composé ne permet pas, en été du moins, d'atteindre un résultat plus précis. Je compte reprendre l'étude de ce corps, etc. » Or, depuis cette époque, aucun nouveau travail de M. Sabatier n'a été publié, à ma connaissance, sur ce sujet.

décantation, soit par filtration sur un peu de soie de verre. Ce liquide peut servir à préparer avec la plus grande facilité chacun des deux hydrates de perchlorure de fer.

1° S'agit-il d'obtenir l'hydrate jaune $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$, on abandonne le liquide sous une cloche en présence de potasse ou de soude caustique en morceaux. La potasse s'empare peu à peu de l'acide chlorhydrique dont le liquide est saturé. Il se forme du chlorure de potassium et de l'eau que la solution de perchlorure de fer absorbe lentement en donnant des rognons jaune d'or d'hydrate $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$.

Si au contraire on chauffe vers 100° le liquide obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le perchlorure de fer en plaques du commerce, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique, sans qu'il se forme d'oxychlorure. Après quelques heures de chauffe, le liquide, toujours très riche en acide chlorhydrique abandonne par le refroidissement lent de magnifiques cristaux rouge grenat foncé de l'hydrate $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$. Cet hydrate, dont la préparation était difficile et longue, n'a été obtenu jusqu'ici que par un petit nombre de chimistes. En opérant comme je viens de le dire, il est facile d'en préparer, même avec l'outillage d'un laboratoire, plusieurs kilogrammes en moins de 24 heures.

Il y aurait utilité à employer l'un ou l'autre de ces hydrates pour la préparation de la solution officinale de perchlorure de fer. On aurait ainsi une solution au titre voulu, sans excès d'acide, sans chlore et sans oxychlorure de fer.

L'acide chlorhydrique gazeux absolument sec liquéfie rapidement l'hydrate de fer $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 5\text{H}^2\text{O}$.

Le liquide, saturé d'acide chlorhydrique, a à 25° une densité de 1,707 et répond à la composition $\text{Fe}^2\text{Cl}^6 + 5\text{H}^2\text{O} + 2,2\text{HCl}$. Lorsqu'on le refroidit à 0° , il s'y forme de grandes lames cristallines minces, transparentes, d'une couleur jaune ambré mesurant souvent deux ou trois centimètres de longueur sur un centimètre de largeur. Ces cristaux, qu'on peut isoler en les essorant rapidement ou en les essuyant sur une plaque de porcelaine dégraissée placée dans de l'air desséché par l'anhydride phosphorique, constituent le chlorhydrate de perchlorure de fer et répondent à la formule



Analyses.	I.	II.	Calculé.
Fe.....	23.5 %	23.6 %	23.8 %
Cl.....	60.1	59.9	60.4
Eau 16.4 et H (par différence).	16.4	16.5	15.7

La quantité d'eau est un peu forte. La formule exacte du composé serait d'après les analyses



Mais ce léger excès d'eau s'explique facilement par l'extrême déliquescence du composé analysé.

Tous les chlorhydrates de chlorures qu'on a pu isoler jusqu'à présent renferment de l'eau de cristallisation. Ils sont en général plus solubles que les chlorures correspondants. Dans le tableau ci-dessous, je donne comme exemple la solubilité du sublimé corrosif dans l'eau en présence de quantités variables d'acide chlorhydrique. Les chiffres indiquent les quantités d'acide chlorhydrique et de chlorure mercurique en milli-équivalents dans 10 centimètres cubes de solution. La densité des solutions, inscrite dans une première colonne, a permis de calculer en grammes la quantité d'eau dans 10 centimètres cubes de solution. On peut donc aisément rapporter la solubilité à un même poids d'eau. M. Ditte a déjà déterminé la solubilité du sublimé corrosif dans 100 parties de solution diversement étendues d'acide chlorhydrique, mais les densités des solutions saturées n'ont pas été prises par ce savant.

	I. Densité.	II. HCl.	III. $\frac{\text{HgCl}^2}{2}.$	IV. Eau.
I.....	1,117	4,3	9,7	9,704
II.....	1,238	9,9	19,8	9,340
III.....	1,427	17,8	35,5	8,816
IV.....	1,665	26,9	55,6	8,135
V.....	1,8105	32,25	68	7,714
VI.....	1,8735	34,25	72,375	7,679
VII.....	2,023	41,5	85,5	7,131
VIII.....	2,066	48,4	88,65	6,893
IX.....	2,198	70,875	95,675	6,431

N° 111. — Action de l'ammoniaque sur quelques dérivés chlorés de l'éthane. Fixation directe des éléments de l'ammoniaque sur des composés non saturés; par M. R. ENGEL.

On connaît, en chimie organique, des composés de formule



(R étant un radical alcoolique) dans lesquels l'azote est fixé au carbone par une ou par trois valences. Les composés $\text{R}-\text{C}\equiv\text{AzH}$, dans lesquels le carbone et l'azote échangent deux de leurs va-

lences, ne sont pas connus d'une manière certaine. Ainsi l'éthylène-imide $\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH}$ n'a pas été isolée. On envisage pourtant comme dérivés de ce corps quelques-uns des composés que l'on obtient en traitant l'aldéhydate-ammonique par les sels d'argent. Exemple : $\text{Ag}^2\text{SO}^4(\text{C}^2\text{H}^4\text{AzH})^2$.

L'éthylène-imide $\text{CH}^3\text{AzH-CH}^3$ est également inconnue. Mais on peut considérer la pipéridine comme un homologue supérieur de ce corps.

En vue de trouver un mode de préparation de ces composés, j'ai fait agir l'ammoniaque sur divers dérivés chlorés et chloro-iodés de l'éthane. Les résultats obtenus montrent qu'il n'était pas possible d'arriver ainsi, du moins d'une manière facile et sûre, au but qu'on s'était proposé d'atteindre. Quelques-uns des faits observés dans cette étude font l'objet de la présente note.

1° *Action de l'ammoniaque sur le chlorure de vinyle.* — Le chlorure de vinyle $\text{CH}^2=\text{CHCl}$, sous l'influence de l'ammoniaque, devait vraisemblablement donner naissance à l'amine $\text{CH}^2=\text{CH-AzH}^2$ inconnue. Mais de même que l'alcool vinylique de M. Berthelot paraît se transformer en son isomère plus stable, l'aldéhyde $\text{CH}^2=\text{CO-H}$, de même il était à présumer que la vinylamine se transformerait en éthylène ou en éthylidène-imide.

Pour faire agir l'ammoniaque sur le chlorure de vinyle, on a recueilli le gaz obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur le chlorure d'éthylène, après l'avoir préalablement lavé dans un peu d'alcool froid, dans une série de trois flacons de Woolf renfermant les deux premiers de l'alcool saturé d'ammoniaque, le dernier de l'alcool. Au bout de peu de temps, le contenu des deux premiers flacons ne dissout plus de chlorure de vinyle ; ce gaz est alors retenu dans le flacon renfermant de l'alcool sans gaz ammoniac. L'opération terminée, on mélange le contenu des trois flacons.

a. A la température ordinaire, l'ammoniaque n'agit pas sur le chlorure de vinyle. Après trois mois de contact, c'est à peine si l'on a pu déceler qualitativement un peu de chlore précipitable par l'azotate d'argent dans le mélange des deux corps préalablement acidulés par l'acide azotique (1). Même résultat pour le bromure de vinyle.

b. A 100°, action presque nulle après plusieurs jours de chauffe. On sait que, dans les mêmes conditions, le chlorure d'éthyle cède son chlore à l'ammoniaque en une ou deux heures. Le chlorure de

(1) Ce fait exclut la présence du chlorure d'éthylène dans le mélange. On s'est toujours assuré ainsi de la pureté du chlorure de vinyle.

vinyle présente donc une résistance considérable à l'action de l'ammoniaque.

c. A 150-160°, l'action a lieu. Si l'alcool qui tient l'ammoniaque et le chlorure de vinyle en solution est très fort, il se dépose au bout de vingt-quatre heures, dans le tube des cristaux de chlorure ammonique qui, après soixante-douze heures de chauffe, n'augmentent plus sensiblement.

Mais, même à 150°, l'action ne paraît pas avoir lieu si l'ammoniaque n'est pas en grand excès. Ainsi, du bromure de vinyle est resté inaltéré après avoir été chauffé pendant quarante-huit heures à 150°, en présence d'alcool ammoniacal renfermant 8 molécules d'ammoniaque dans 10 centimètres cubes de liquide.

L'action de l'ammoniaque en grand excès sur le chlorure de vinyle est complexe. On peut isoler une première base dont la solution alcoolique étendue possède l'odeur du café torréfié et dont le chlorure est déliquescent et paraît s'altérer. Cette base n'existe qu'en petite quantité parmi les produits de la réaction, est difficile à isoler et n'a pu être jusqu'ici l'objet d'une étude suivie.

Au contraire, on peut isoler facilement et comme produit principal de la réaction l'éthylènediamine, facile à reconnaître. Son chlorure cristallise en longues aiguilles, transparentes et brillantes. Il a donné à l'analyse

	Trouvé.		Théorie.
Cl.....	53.49	53.41	53.38

La base isolée du chlorure bout à 117-118°.

Il ressort de ce fait que certains corps non saturés sont susceptibles de fixer directement les éléments de l'ammoniaque, d'où un nouveau procédé de synthèse des amines. J'ai obtenu ainsi des amides acides en partant d'acides non saturés; je les décrirai dans une prochaine communication.

2° *Action de l'ammoniaque sur le chloro-iodure d'éthylène.* — J'ai préparé une grande quantité de chloro-iodure d'éthylène et j'ai fait agir sur ce corps, dans diverses conditions de température, l'ammoniaque, soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique. Ces expériences ont été faites dans le but de constater s'il n'était pas possible de remplacer par AzH³ l'un des halogènes à l'exclusion de l'autre et d'obtenir ainsi le composé CH³AzH²-CH³Cl, d'où, par la potasse alcoolique, un corps de formule C²H⁵Az.

Dans toutes les conditions, on n'a obtenu que des bases éthyléniques, c'est-à-dire que les deux halogènes sont toujours éliminés

simultanément (1). Ces faits concordent avec plusieurs observations de M. Simpson. MM. Friedel et Silva ont, de leur côté, fait agir l'argent sur le chloro-iodure d'éthylène, dans l'espoir d'enlever l'iode et d'obtenir l'union des deux résidus C^2H^4Cl . Ils ont constaté la formation d'éthylène et de chlorure d'éthylène.

Cette réaction est facile à expliquer par le départ simultané du chlore et de l'iode. L'argent, en quantité suffisante pour fixer la moitié des halogènes, réagit sur une première molécule de chloro-iodure d'éthylène suivant la formule



La deuxième molécule de chloro-iodure d'éthylène réagit sur le chlorure d'argent formé pour donner, suivant le procédé connu, de l'iodure d'argent et du chlorure d'éthylène.

3° Action de l'ammoniaque sur le chlorure d'éthylène chloré. — L'ammoniaque réagit avec la plus grande facilité sur le chlorure d'éthylène chloré $CH^3Cl-CHCl^3$. L'action a lieu en faisant agir sur le carbure chloré soit une solution alcoolique, soit une solution aqueuse d'ammoniaque. Elle a lieu déjà à la température ordinaire ; mais, dans ces diverses conditions, jamais un des halogènes n'est remplacé par AzH^3 : il se forme, d'une manière constante, le composé $CH^3=CCl^3$, bouillant à 37° . L'ammoniaque en solution aqueuse ou en solution alcoolique agit donc dans ce cas comme la potasse alcoolique. Le rendement est théorique.

N° 112. — Sur la transformation en acide aspartique des acides maléique et fumarique par fixation directe d'ammoniaque; par H. ENGEL.

On sait que Dessaignes, en chauffant à sec le maléate, le maléate et le fumarate d'ammoniaque vers 200° , a obtenu un corps insoluble dans l'eau, la fumarimide. Ce corps, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, donne l'acide aspartique inactif, étudié avec tant de soin par M. Pasteur.

Dans la précédente note, j'ai indiqué que certains corps non saturés sont susceptibles de fixer directement les éléments de l'ammoniaque pour donner des composés à fonction amine. Les acides maléique et fumarique se transforment directement, par ce

(1) *A fortiori*, le chlorure d'éthylène ne donne-t-il pas sous l'influence de l'ammoniaque le composé $CH^3Cl-CH^3AzH^3$? Je ne puis pas ne pas signaler que cette réaction figure dans l'excellent *Traité de Chimie* de M. Beilstein (1^{re} édit., p. 397); mais elle est purement schématique et le corps $CH^3-(Cl.CH^3AzH^3)$ n'a pas été obtenu jusqu'ici.

procédé, en acide aspartique sans qu'il soit nécessaire de passer par la fumarimide.

Pour réaliser cette combinaison, il suffit de chauffer à 140-150°, l'acide maléique ou l'acide fumarique avec un excès d'une solution alcoolique ou aqueuse d'ammoniaque. Après une vingtaine d'heures de chauffe, on évapore au bain-marie le contenu des tubes pour chasser l'excès d'ammoniaque. On reprend le résidu par une petite quantité d'eau et on ajoute à la solution un peu d'acide chlorhydrique. Au bout de quelques heures, il se forme sur les parois du vase une couche de cristaux blancs qu'on sépare, on ajoute aux eaux-mères une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique qui donne lieu à un nouveau dépôt de cristaux et on continue ainsi jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne détermine plus de précipitation.

On dissout la masse cristalline ainsi obtenue dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et on fait recristalliser par refroidissement.

Ce composé, qu'il ait été préparé avec l'acide fumarique ou avec l'acide maléique, présente les mêmes caractères.

Il ne perd pas d'eau à 100°.

Il ne dégage pas d'ammoniaque, lorsqu'on le chauffe à 100° avec de la potasse.

Calciné en présence de chaux sodée il dégage de l'ammoniaque.

Les nombres fournis par l'analyse conduisent à la formule $C^4H^7AzO^4$ de l'acide aspartique.

Les cristaux obtenus en laissant refroidir sur une lame porte-objet de microscope une goutte d'une solution saturée à chaud de ce corps, se présentent sous forme de prismes à base rhombe ; souvent ils affectent une forme allongée, et ont alors l'aspect de pierres à aluïser. Ces derniers cristaux se groupent fréquemment en étoiles.

L'acide aspartique de l'asparagine, vu au microscope, se présente au contraire en lames rectangulaires très minces et tronquées sur les angles.

L'acide aspartique obtenu par la fixation directe des éléments de l'ammoniaque sur les acides maléique et fumarique ne ressemble donc pas par la forme de ses cristaux à l'acide aspartique actif.

Il se confond au contraire avec l'acide aspartique obtenu par la méthode de Dessaignes, auquel je l'ai comparé et comme lui est sans action sur la lumière polarisée.

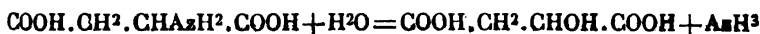
La quantité d'acide aspartique inactif obtenu en fixant les éléments de l'ammoniaque sur les acides maléique et fumarique n'atteint qu'environ 30 à 35 0/0 de la quantité théorique.

En recherchant la cause de ce fait j'ai observé :

1° Qu'en chauffant à 140-150° l'acide aspartique actif avec un excès d'une solution aqueuse d'ammoniaque, et opérant comme il a été dit plus haut, on obtient de l'acide aspartique inactif et on n'a qu'environ un tiers de l'acide aspartique mis en œuvre.

2° Qu'en chauffant l'acide aspartique actif avec de l'eau à 140-150°, il se transforme également en acide aspartique inactif. Mais en même temps le liquide qui tient cet acide en solution dégage de l'ammoniaque sous l'influence de la potasse même à froid. Un sel ammoniacal s'est donc formé par une décomposition partielle de l'acide aspartique. Cette décomposition atteint de 80 à 70 0/0 de l'acide aspartique employé, lorsqu'on chauffe celui-ci avec de l'eau à 140-150° pendant trente heures.

Cette décomposition a lieu vraisemblablement suivant l'équation



En résumé, les acides maléique et fumarique fixent directement les éléments de l'ammoniaque et se transforment ainsi en acide aspartique inactif. Si la réaction n'est pas totale, cela tient à ce que l'acide aspartique est partiellement décomposé par l'eau à la température de 140-150°.

**N° 113. — Remarque sur la constitution de l'inosite;
par M. R. ENGEL.**

M. Maquenne a récemment étudié avec soin l'inosite et complété l'histoire chimique de ce corps intéressant. Le travail de M. Maquenne montre que l'inosite doit être envisagé comme un alcool hexavalent non saturé. Il confirme ainsi les vues sur la constitution de l'inosite que j'ai émises il y a dix ans déjà, dans la première édition et plus tard dans la deuxième édition (p. 385 et suivantes) d'un *Traité de chimie médicale et de chimie biologique*, en me basant sur les propriétés alors connues de l'inosite.

**N° 114. — Une dernière observation de M. Kupferschlagger
à la réponse de M. Weill.**

Dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 juin dernier (t. 47, p. 877), M. Weill dit, en répondant aux observations que j'ai faites sur son procédé de dosage volumétrique du zinc : « que ce n'est que le zinc métallique qu'il y a intérêt à doser dans la poudre de zinc, qu'il est d'usage d'enlever préalablement à l'aimant le fer métallique qui pourrait s'y trouver; qu'il n'y a pas de matières organiques dans le zinc en poudre, et que, s'il y en avait, elles ne

réduiraient nullement le chlorure cuivrique, pas plus que le charbon, dans les conditions de son procédé de titrage. »

Je me borne à faire remarquer : 1° que dans l'article du *Bulletin de la Société chimique*, où est décrit le procédé de M. Weill (t. 47, p. 83), il n'est nullement question de ne doser que le zinc métallique, ni d'enlever auparavant le fer métallique, ce que je ne pouvais donc savoir lorsque j'ai fait mes observations ; 2° que dans sa réponse, M. Weill ne conteste ni au fer ni au cadmium la propriété de réduire du chlorure cuivrique, mais qu'il n'en tient pas compte, la quantité lui paraissant insuffisante ; pourquoi donc alors enlever le fer au préalable ? 3° que je maintiens que le charbon réduit du chlorure cuivrique sous l'influence de l'électricité, et que les ouvrages de chimie disent aussi qu'un morceau de charbon tenu entre des pinces métalliques et plongé dans une solution cuivrique se recouvre de cuivre, si l'on active son action par l'électricité. Ce procédé peut suffire pour l'industrie, mais il n'est pas des plus précis. Quant au procédé de dosage du soufre, je le trouve plus compliqué et pas plus exact que ceux connus jusqu'à présent ; et 4° que si M. Weill avait intitulé son travail comme il suit : *Détermination du pouvoir réducteur du zinc gris en poudre, par la voie volumétrique*, je n'aurais présenté aucune observation.

N° 115. — De la substitution du phosphate de chaux au plâtre pour la clarification et la conservation des vins ; par M. HUGOUNENQ.

Le plâtrage, à propos du quel on a soulevé tant de discussions, est utile à la clarification et à la conservation des vins.

Sous son influence, il se produit dans le moût une double décomposition, d'où résulte du sulfate de potasse soluble et du tartrate de chaux qui, en se précipitant, entraîne dans les lies les matières en suspension parmi lesquelles les germes ou ferments susceptibles d'altérer les vins ultérieurement ; d'où une clarification rapide et une conservation plus assurée. En même temps, le vin s'acidifie, condition favorable à sa bonne tenue, surtout dans les pays où le raisin tend à mûrir trop rapidement.

Tels sont les avantages. Voici les inconvénients. Le vin plâtré a perdu une partie de ses phosphates, ainsi que le démontrent mes expériences dont le tableau annexé résume les résultats. Il a gagné du sulfate de potasse, purgatif énergique et dangereux.

Le vin plâtré est amer, âpre, il prend à la gorge. Il laisse le sentiment de la soif ; ses qualités comme aliment de réparation sont diminuées par la perte des phosphates ; le plâtrage enraye, le

travail continu qui se fait dans les vins. *Le vin plâtré ne vieillit pas.* Prétendre qu'il est d'une innocuité parfaite, est insoutenable. Je le démontrerai ailleurs.

Le plâtre est toujours impur; il introduit, le plus souvent, dans le vin, de la magnésie et de l'alumine dont les sels sont plus ou moins purgatifs.

On peut obtenir la clarification et la conservation du vin par des soutirages, des collages et par le procédé de M. Pasteur, le chauffage; mais les viticulteurs trouvant ces moyens compliqués ou dispendieux, j'ai cherché un succédané du plâtre, et je l'ai trouvé dans le *phosphate de chaux*.

Rien n'est plus facile que d'obtenir du phosphate calcique à peu près pur; le *phosphate bi-basique de chaux* des fabricants de colle d'os par l'acide chlorhydrique est dans ce cas; c'est celui que j'ai employé dans mes expériences. On s'en sert exactement comme du plâtre, c'est-à-dire qu'on en saupoudre la vendange au moment du foulage. La dose de 350 grammes par hectolitre de vin m'a paru suffisante.

La réaction est tout à fait comparable dans les deux cas, à cette différence près qu'il se produit du phosphate de potasse au lieu de sulfate.

Le *phosphatage* enrichit donc le vin d'un des éléments dont le plâtrage l'appauvrissait; il augmente par là sa valeur nutritive.

L'action du phosphate de potasse, même à doses trois ou quatre fois plus fortes que celles qui produisent le malaise ou la purgation, s'il s'agit du sulfate, ne paraît avoir aucune action sur l'économie.

Le *phosphatage* n'est pas plus coûteux que le plâtrage; le phosphate bi-basique, ou phosphate précipité, vaut de 20 à 30 francs les 100 kilogrammes. La quantité étant de 350 grammes, c'est une dépense de 10 centimes par hectolitre de vin.

La France, à cette heure, produit 3,000 tonnes de phosphate bi-basique de chaux provenant du traitement des os, de quoi traiter 10 millions d'hectolitres de vin; les phosphates minéraux peuvent en fournir beaucoup plus.

La dose de 350 grammes, toute faible qu'elle puisse paraître à ceux qui ont l'habitude d'employer le plâtre sans règle ni mesure, est suffisante: l'extrême division de la matière et sa solubilité dans les liquides faiblement acides font que rien n'échappe à la réaction.

Rien n'empêcherait de se servir de certains phosphates tri-basiques naturels reconnus assez purs, ceux de Curakao, par

exemple; mais il conviendrait, je crois, de rejeter ceux qui contiennent des fluorures ou de l'iode.

Tableau comparatif du plâtrage et du phosphatage des moûts et des changements qui en résultant dans la composition des vins.

	ALCOOL.	SUCRÉ.	VOLUME alcool-acide.	EXTRAIT A 100°.	CENDRES.	SULFATE de potasse.	ACIDE phosphorique.	OBSERVATIONS.
Vin témoin.....	gr 8,00	gr 4,16	gr 12,16	gr 17,90	gr 3,02	gr 0,538	gr 0,116	Le plâtre employé était blanc, presque pur, très sec, en poudre impalpable. Il a été mélangé au moût avec le plus grand soin.
N° 1 (150 ^{gr} de plâtre par hectolitre).....	8,70	4,96	13,66	16,80	2,75	1,705	0,102	
N° 2 (175 ^{gr} de plâtre par hectolitre).....	8,80	4,80	13,30	16,70	2,98	2,093	0,083	
N° 3 (350 ^{gr} de plâtre par hectolitre).....	8,90	5,26	13,89	19,30	3,70	2,879	0,075	L'acide phosphorique initial a diminué de moitié par le plâtrage.
N° 4 (525 ^{gr} de plâtre par hectolitre).....	8,30	5,36	13,66	18,76	4,22	4,037	0,037	
N° 5 (150 ^{gr} de phosphate par hectolitre).....	8,90	5,19	12,32	17,60	2,52	0,447	0,211	L'acide phosphorique initial a plus que doublé. Les cendres ne sont pas augmentées, pas plus que le sulfate de potasse par rapport au vin naturel non phosphaté.
N° 6 (175 ^{gr} de phosphate par hectolitre).....	8,40	4,66	13,06	17,70	2,73	0,538	0,275	
N° 7 (350 ^{gr} de phosphate par hectolitre).....	8,20	4,56	12,76	18,20	2,85	0,482	0,235	

N° 116. — Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides, dans divers états de concentration et de température; par MM. W. SPRING et Edm. van AUBEL (1).

A. de la Rive a montré, il y a déjà longtemps (2), que la vitesse de dissolution du zinc dans l'acide sulfurique plus ou moins étendu d'eau, variait, dans de larges proportions, suivant le degré de pureté du métal.

D'après ce physicien, la raison déterminante de l'acte chimique résiderait moins dans l'affinité relative du zinc pour les éléments de l'acide, que dans une véritable *électrolyse* de la solution acide du chef de l'électricité développée au contact du zinc et des matières étrangères qu'il renferme presque toujours.

(1) Extrait d'un travail qui paraîtra prochainement dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 42, p. 425; 1820.

Récemment, Kajander (1) s'est proposé de déterminer comment variait la vitesse de réaction du *magnésium* avec les acides suivant la nature de ceux-ci et les circonstances extérieures.

Si l'on rapproche les recherches de Kajander des travaux qu'il a exécutés avec Boguski (2), sur la vitesse de dissolution du marbre dans les acides, travaux que l'un de nous a vérifiés et complétés récemment, il devient évident que nos connaissances sur la raison des variations de la vitesse de dissolution du zinc sont encore vagues et se contredisent souvent.

De nouvelles recherches sont nécessaires ; elles doivent être étendues à un nombre suffisant de métaux pour bien connaître les facteurs qui sont indépendants de la nature chimique des corps, et qui pourront entrer immédiatement, par conséquent, dans une formule rationnelle. En outre, il est possible aussi qu'elles contribuent à éclaircir la question de la formation des sels.

En effet, si l'action de l'acide sulfurique étendu sur le zinc est subordonnée à l'électrolyse de l'acide, on n'est pas éloigné de penser que la raison de la dissolution du métal, c'est-à-dire de la formation du sulfate de zinc, nécessite la préparation préalable d'un oxyde de zinc, qui réagirait ensuite avec l'acide pour neutraliser ce dernier. En d'autres termes, le métal zinc, tel qu'il nous est connu à l'état libre, représenterait un état rebelle à tout acte chimique autre qu'une oxydation ou un phénomène analogue. Le zinc devrait subir peut-être un travail de *dépolymérisation* préalable pour être placé de nouveau dans le cercle de l'activité chimique (3).

Nous avons entrepris la vérification expérimentale de ces conclusions et nous avons l'honneur de faire connaître aujourd'hui à la Société chimique les résultats obtenus à l'aide des quatre acides, *chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique* et *sulfurique*, dans divers états de concentration et de température.

Nous dirons dès maintenant que les résultats de nos recherches confirment, partiellement seulement, les conclusions de de la Rive. Nous avons pu distinguer deux périodes bien différentes dans le phénomène de la dissolution du métal. La première, qui embrasse la mise en train de la réaction (nous la nommons *induction*), est

(1) En extraits dans les *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 14, p. 2050 et 2376; 1881.

(2) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 9, p. 1442, 1599, 1646 et t. 10, p. 34.

(3) Il se passerait ici quelque chose d'analogue à ce que l'on observe avec le carbone. Voir à ce sujet quelques considérations sur les états allotropiques du carbone par W. Spring [*Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. V, p. 594].

liée aux états électriques du système. La seconde, qui termine l'acte chimique, est indépendante de ces états et présente des faits simples, comparables à ceux observés par Kajander et par l'un de nous, à l'occasion de la dissolution du marbre dans certains acides.

Quelques mots sur les opérations exécutées au cours de ce travail. — La méthode suivie pour mesurer la vitesse des réactions est, en principe, celle dont l'un de nous s'est servi pour l'étude des vitesses de dissolution du marbre dans divers acides (1). Il est inutile de l'indiquer à nouveau et de montrer qu'elle permet de pousser les observations jusqu'au moment de l'épuisement complet de l'acide employé.

Nous nous bornerons à appeler l'attention sur quelques points essentiels relatifs aux opérations :

1° La vitesse de dissolution du zinc pur, toutes autres conditions connues restant égales d'ailleurs, n'étant pas comparable à elle-même, nous avons fait usage du métal obtenu en fondant le zinc avec de la litharge (méthode de M. Stas), métal qui renferme environ 0,6 0/0 de plomb.

2° La vitesse de la dissolution du zinc dépend, avec les acides de concentration assez prononcée, du volume d'acide employé en ce sens qu'elle est plus grande quand on fait usage de plus d'acide, bien que le titre de celui-ci reste le même. La raison de ce fait se trouve dans l'inégalité de température qui s'établit entre le métal et le liquide acide quand la réaction est trop vive dès le début. Il faut donc avoir soin, si l'on veut obtenir des résultats comparables, d'opérer toujours avec des volumes égaux d'acides, au moins pour les concentrations plus ou moins fortes.

3° Il découle nécessairement du fait indiqué que, dans des conditions égales de surface utile, la vitesse de la réaction devra varier avec le poids du métal ; car l'inégalité de température sera moins grande lorsque la chaleur pourra se répandre par conductibilité dans une grande masse de métal.

L'expérience confirme cette prévision ; elle démontre que la forme de la surface du zinc a une influence sensible sur la vitesse de la réaction.

4° Pour tenir compte des faits précédents, on a mis en œuvre une surface de zinc répondant toujours à la même définition géométrique : la sphère. Il est clair que la surface allait en diminuant alors, d'une manière continue, à mesure des progrès de la dissolution. Il est facile de tenir compte de cette circonstance : il suffit,

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 927.

pour cela, de déterminer, par le calcul, la diminution de la surface de la sphère aux instants successifs du phénomène de dissolution. Le calcul est extrêmement simple si, comme nous avons eu soin de le faire, le volume d'acide employé est exactement suffisant pour dissoudre la sphère de zinc. Alors, le métal et le titre de l'acide sont toujours chimiquement complémentaires et tous deux sont consommés au même moment.

En outre, si l'on admet, par hypothèse, que la vitesse de la réaction varie proportionnellement à la concentration de l'acide pendant toute la durée du phénomène chimique (ce qui est vrai pour le marbre) on trouvera une courbe qui fera voir l'allure du phénomène, si l'on choisit pour abscisses des grandeurs proportionnelles aux concentrations successives de l'acide pendant l'acte de la dissolution du métal et pour ordonnées les vitesses de la réaction correspondant à ces concentrations.

Cette courbe, *directrice*, servira de lieu de comparaison pour les vitesses observées directement et elle permettra de s'assurer, immédiatement, si la vitesse de dissolution du métal est vraiment proportionnelle à la concentration de l'acide.

Voici, au surplus, l'équation de cette courbe :

$$V = V_0 A - \frac{1}{2} (A - C)^{2/3} \quad \text{ou} \quad V \cdot A^{2/3} = V_0 (A - C)^{2/3},$$

où V_0 et V sont les vitesses à l'origine et après le temps t ;

A , le titre de l'acide à l'origine ;

C , la proportion d'acide consommée au temps t .

5° Les sphères de zinc avaient 9^{mm},2 de diamètre et pesaient 3 gr. 15.

6° Les acides avaient les titres respectifs de

HCl.	HBr.	HI.	volum d'acide employé.
5 %	11.1 %	17.5 %	ce 70.75
10	22.2	35.0	35.36
15	33.3	52.5	23.6

Ces titres étaient calculés de manière que les solutions renfermassent, dans chacun des trois cas, le même nombre de molécules des trois acides. Les températures *initiales* des réactions ont été 15°, 35° et 55°.

7° Berzélius a fait connaître que le zinc réagissait avec une solution de chlorure de zinc à l'ébullition, pour donner de l'oxychlorure

de zinc avec mise en liberté d'hydrogène. Ceci pouvait produire une perturbation pour le cas où cette réaction se serait accomplie aussi aux températures choisies par nous. L'expérience a montré que l'on n'avait pas à compter avec ce fait.

RÉSULTATS. — Pour chaque acide d'un titre déterminé, et pour chaque température, nous avons fait un nombre considérable de déterminations, de manière à diminuer, par une moyenne suffisamment générale, les perturbations accidentelles.

Nous ne reproduirons pas ici les résultats *numériques* obtenus, pour ne pas donner trop d'extension à ce résumé, et nous nous bornerons à mentionner les conclusions que l'on en peut tirer.

1° *Acide chlorhydrique*. — *a*. A égalité de température, il n'y a pas de relation simple entre la *durée totale* de la dissolution de la sphère de zinc et la concentration de l'acide. Mais dans cette manière de calculer on embrasse deux époques bien différentes dans le phénomène chimique. La première, pendant laquelle la vitesse va en augmentant malgré l'abaissement du titre de l'acide, et la seconde, pendant laquelle la vitesse diminue alors que le titre diminue aussi. Nous avons nommé la première, l'*époque d'induction*. Elle n'est pas proportionnelle à la concentration et fait, dès lors, subir son influence sur le résultat final ; pendant la seconde, au contraire, la vitesse diminue, proportionnellement à la concentration.

b. La conductibilité électrique du liquide n'est sensible que pendant l'époque d'induction, mais elle n'a pas d'influence appréciable pendant la seconde époque. Ce facteur n'agit, en réalité, que pour mettre la réaction *en train*. Il est à remarquer, toutefois, que son action n'est pas proportionnelle à la force électro-motrice engendrée par le contact d'un métal avec le zinc. Ce point a été établi en formant sur le zinc, par la voie humide, un dépôt de divers métaux (or, argent, cuivre, platine, plomb) et en constatant que la vitesse de réaction ne variait pas dans l'ordre de la série électro-motrice.

c. L'influence du frottement intérieur du liquide ne devient sensible que si l'on augmente, par une addition spéciale, la quantité de sel qui se produit pendant l'acte chimique.

d. La température agit d'une manière remarquable.

Si l'on relève les vitesses observées pour chaque concentration, aux trois températures mentionnées plus haut, on peut tracer 3 arcs qui sont probablement asymptotiques à l'axe des températures. Ils ont ceci de curieux, qu'ils paraissent converger vers un point unique situé de 60° à 70° sous le zéro du thermomètre, de

sorte que, du moins en pratique, il existerait une température pour laquelle la réaction de HCl et Zn serait nulle, quelle que soit la concentration de l'acide. Serait-il téméraire de rappeler que, effectivement, le zinc ne se dissout pas dans HCl liquéfié par le froid, et qu'en outre le point de liquéfaction de cet acide n'est pas éloignée de 70° au-dessous zéro ?

D'ailleurs, l'influence de la température est plus prononcée avec un acide à concentration forte. Le résultat obtenu avec le zinc n'a donc pas le caractère de simplicité que le marbre offre dans des conditions semblables.

2° Acide bromhydrique. — On observe, en premier lieu, une vitesse de la réaction considérablement plus grande qu'avec l'acide chlorhydrique. Ensuite, on ne peut plus saisir de proportionnalité avec la concentration, même pour un acide déterminé, à moins que le titre de l'acide et la température soient très peu élevés.

On pourrait être tenté d'attribuer à des variations plus grandes de la température du métal les perturbations observées ici ; mais nous pensons qu'elle ne peut pas intervenir comme cause, mais plutôt à titre d'effet ; car, pour que la température s'élève, il faut, au préalable, que la réaction s'emporte.

Dès lors, il demeure constant que pour l'acide bromhydrique la réaction s'emporte plus facilement que pour l'acide chlorhydrique. Il est clair, toutefois, qu'ensuite la chaleur résultante agira à son tour pour accélérer le phénomène, de manière que celui-ci se développera à la manière des avalanches. Nous avons fait une expérience spéciale pour vérifier l'exactitude de ce qui précède.

Pour l'acide bromhydrique, l'époque d'induction est extrêmement courte.

Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la période d'induction est beaucoup plus longue, puis la vitesse prend son allure régulière.

Il est à remarquer, d'ailleurs, que la période d'induction est toujours d'autant plus courte que l'énergie de la réaction est plus grande. Ce fait se vérifie, quelles que soient la nature de l'acide, sa concentration ou sa température.

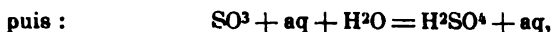
3° Acide iodhydrique. — Ici on observe un phénomène en partie inverse de celui que nous a présenté l'acide bromhydrique. La vitesse au début est plus faible que pour l'acide chlorhydrique. La différence est surtout grande pour les faibles concentrations et les basses températures. Mais l'époque d'induction terminée, la vitesse de réaction de cet acide se confond complètement avec celle de l'acide chlorhydrique.

4° Acide sulfurique. — En étendant ces recherches à l'acide

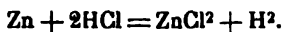
sulfurique, nous avons constaté que la vitesse de la réaction est, avec cet acide, d'une extrême lenteur, et que le zinc non enduit, au préalable, d'un couche d'un métal étranger donne une période d'induction qui peut durer plusieurs heures. Pour ce motif, nous avons opéré en couvrant la surface du zinc d'une mince couche de plomb, en la touchant un instant à l'aide d'un pinceau imbibé d'une solution étendue d'acétate de plomb.

L'allure du phénomène reste la même, mais la vitesse de la réaction est beaucoup plus faible que celle de l'acide chlorhydrique. Cette différence énorme donne à penser que la dissolution du zinc dans H^2SO^4 se fait par un procédé particulier. Peut-être bien l'affinité chimique n'entre-t-elle plus comme facteur actif ici, et la formation du sulfate de zinc est-elle abondonnée à l'électrolyse seule, tandis que pour les acides halogénés l'affinité des halogènes pour le métal exerce une action prépondérante.

S'il en est bien ainsi, le sulfate de zinc résulterait plutôt de la réaction de ZnO formé d'abord par électrolyse avec H^2SO^4 , selon :



Pour l'acide chlorhydrique on pourrait avoir directement :



Ce travail sera étendu à d'autres métaux.

N° 117. — Sur quelques dérivés du propane;
par M. C. WINSSINGER (1).

I. Hydrate de l'alcool orthopropylique. — Certains chimistes admettent l'existence d'un hydrate répondant à la formule $\text{C}^3\text{H}^8\text{O} + \text{H}^2\text{O}$, et bouillant à $87^\circ,5$.

Au contraire, d'après MM. Pierre et Puchot, cet hydrate n'existerait pas (2).

Or, en préparant du bromure de propyle par l'action du brome sur un excès d'alcool, j'ai trouvé, parmi les produits de la distillation, un alcool bouillant d'une façon très constante à 87° et pré-

(1) Résumé d'un travail publié dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. 4, n° 8; 1882.

(2) Voir *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, t. 2, p. 1212. Les nombreux mémoires publiés par MM. Pierre et Puchot dans les *Comptes Rendus*, au sujet des composés propyliques, ne contiennent aucun passage relatif à cette opinion.

sentant les autres caractères de l'alcool propylique. Ce liquide, agité avec du carbonate de potassium, s'est déshydraté de telle sorte que son point d'ébullition était monté à 92°, tandis que l'alcool anhydre bout à 97°,4.

L'existence de l'hydrate étant ainsi suffisamment établie, je n'ai pas poussé plus loin la déshydratation, qui exige d'autres moyens que l'emploi du carbonate. On sait que l'alcool propylique retient les dernières portions d'eau avec une extrême énergie, et que la présence de cette eau *abaisse* le point d'ébullition.

La formation de l'hydrate trouvé doit être attribuée sans doute à ce que l'alcool dont j'ai fait usage, et qui passait à la distillation de 95 à 97°, contenait un peu d'eau qui s'est concentrée dans l'alcool laissé en excès.

II. *Mercaptan et sulfure orthopropyliques.* — En préparant de grandes quantités de ces corps, par l'action du bromure de propyle sur une solution alcoolique de sulphydrate ou de sulfure de potassium, j'ai eu l'occasion d'en mesurer les points d'ébullition, après les avoir soigneusement rectifiés.

Ainsi qu'on l'admet, le mercaptan bout à 67-68°, tandis que le sulfure bout à 141,5-142°,5, à la pression de 772 millimètres.

Suivant M. Cahours (1), qui, le premier, en 1872, a décrit le sulfure de propyle, le point d'ébullition de ce corps serait 130-135°.

Je montrerai prochainement, en décrivant un nouveau sulfure homologue supérieur, que le chiffre 141,5-142°,5 est conforme à la loi de progression des points d'ébullition de la série, tandis que celui de M. Cahours ne l'est pas et constituerait une anomalie inexplicable.

L'écart considérable des limites, 130-135°, prouve, d'ailleurs, que la substance étudiée n'était pas pure, et, de fait, l'on sait que les sulfures et sulphydrates alcooliques ne s'obtiennent jamais l'un sans l'autre, par l'action d'un éther sur un sulfure alcalin.

On admet (2) que ce phénomène est dû à la tendance que possède le sulfure de potassium à se décomposer en sulphydrate et en hydrate sous l'action de l'eau, tandis que le sulphydrate, d'autre part, tend à se dédoubler en sulfure et en hydrogène sulfuré.

On obtient donc, en préparant du sulfure de propyle, une certaine quantité de sulphydrate, qui y reste mélangée et en abaisse le point d'ébullition.

Mais comme j'ai reconnu que cette décomposition, peu marquée

(1) *Comptes rendus*, t. 76, p. 133.

(2) Notamment Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*. Hamburg, 1881, p. 143.

dans la préparation des sulfures éthyliques, s'accuse davantage dans celle des sulfures propyliques, et beaucoup plus encore dans celle des homologues supérieurs, j'ai été amené à conclure que ce fait tient à une seconde cause, indépendante de la première. Je me réserve de revenir sur ce sujet dans une prochaine communication, relative à certains dérivés nouveaux de l'alcool heptyllique normal.

III. *Acide orthopropylsulfonique*. — J'ai obtenu cet acide en oxydant le mercaptan au moyen d'acide nitrique de densité 1,3. La réaction est si violente qu'il est nécessaire, bien qu'on laisse tomber le mercaptan goutte à goutte dans une grande masse d'acide, de refroidir le liquide et de condenser les vapeurs qui se dégagent en entraînant une partie du mercaptan.

L'oxydation se fait en deux phases, comme celle des homologues : il se forme d'abord, avec effervescence et dégagement rapide de vapeurs rutilantes, une huile de couleur rouge grossière, probablement analogue au thioéthylsulfonate d'éthyle $C^2H^5 \cdot SO^2 \cdot S \cdot C^2H^5$, que l'on obtient en oxydant le mercaptan éthylique. Puis, l'effervescence cesse, et l'huile se dissout. On remarque qu'à mesure que l'acide s'affaiblit, la réaction devient plus calme, de sorte qu'il serait à conseiller de faire usage d'un acide nitrique moins concentré.

Pour purifier l'acide obtenu, on l'a débarrassé d'abord, par évaporation, de la majeure partie de l'acide nitrique en excès ; puis, après avoir saturé le mélange restant par de la baryte, on a éliminé le nitrate de baryum par l'alcool et décomposé le sulfonate par l'acide sulfurique.

IV. *Oxysulfure d'orthopropyle*. — Pour préparer ce corps, j'ai fait réagir sur du sulfure de propyle de l'acide nitrique de densité 1,2. L'oxydation a pu se faire sans difficulté en vase ouvert.

Amené à l'état de pureté, l'oxysulfure se présente sous la forme d'un corps inodore et incolore, cristallisé en longues aiguilles, fusibles à 14,5-15°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ne peut être distillé sans décomposition ; lorsqu'on le chauffe, il jaunit en répandant l'odeur caractéristique du sulfure. Il brûle avec une flamme éclairante et sans laisser de résidu. Il est très facilement réduit à l'état de sulfure, soit par l'hydrogène naissant, soit même par le chlorure ferreux.

V. *Combinaison du nitrate de calcium avec l'oxysulfure de propyle*. — Beckmann (1) a trouvé que l'oxysulfure d'éthyle peut

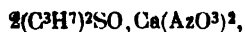
(1) BECKMANN, *Journal für praktische Chemie* (2), t. 17, p. 473.

se combiner à l'acide nitrique pour former un corps sirupeux $(C^3H^7)^2SO.HAzO^3$.

J'ai pu constater que l'oxysulfure de propyle possède la même propriété, et obtenir même le sel de calcium d'un acide analogue à celui de Beckmann. Ce singulier composé répond à la formule



Le sel de l'acide homologué de celui de Beckmann aurait pour formule



tandis que le mien est plus riche en nitrate de calcium.

Malgré cette composition, le sel n'est *pas déliquescent*, ce qui prouve bien que l'on a affaire à une véritable combinaison.

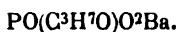
Ce sel, qui s'obtient simplement en évaporant un mélange de solutions d'oxysulfure et de nitrate, cristallise en une masse fibro-radiée. Il est anhydre et fusible vers 80°. Il présente à un haut degré les phénomènes de la sursaturation et de la surfusion.

VI. *Diorthopropylsulfone*. — Ainsi que Beckmann (1) l'a constaté pour le sulfure isopropylique et pour quelques homologues supérieurs, l'acide nitrique fumant est sans action sur l'oxysulfure orthopropylique, tandis qu'il transforme facilement l'oxysulfure d'éthyle en sulfone. Pour obtenir le sulfone propylique, il faut avoir recours à une solution concentrée et chaude de permanganate de potassium.

Le sulfone purifié se présente en belles écailles transparentes, solubles dans l'eau et plus facilement dans l'alcool et l'éther. Il ne peut être distillé sans décomposition que dans un courant de vapeur d'eau.

VII. *Acide monopropylphosphorique et éther tripropylphosphorique*. — Lorsqu'on prépare du chlorure de propyle au moyen de l'alcool et du pentachlorure de phosphore, on obtient comme résidu un liquide sirupeux très dense. J'ai eu l'occasion de vérifier que ce résidu contient deux corps qui n'ont pas encore été décrits.

L'un est un acide soluble dans l'eau, et dont le sel de baryum a pour formule



Ce sel ne renferme pas d'eau à 100°. Il est soluble dans l'eau froide et s'en sépare à l'ébullition sous forme de poudre blanche.

L'autre corps est un éther répondant à la formule



(1) *Loc. cit.*

Il se dissout dans l'eau froide, mais possède un *maximum d'insolubilité* situé entre 70 et 80°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther et ne peut être distillé, même dans le vide, sans se décomposer.

N° 118. — Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté ;
par M. H. LESOEUR.

I. — L'acide oxalique cristallise, comme on sait, avec 4 équivalents d'eau. L'hydrate $C^4H^2O^8 \cdot 2H^2O^2$ s'effleurt à une douce chaleur. Voici comment s'effectue sa dissociation progressive à la température de + 45°.

	Tension en millimètres de mercure.
Acide oxalique cristallisé $C^4H^2O^8 + 4HO$	10,6
— effleuri $C^4H^2O^8 + 2,90HO$	10,6
— très effleuri $C^4H^2O^8 + 0,41HO$..	10,6

Ainsi l'acide oxalique hydraté renferme toute son eau en un seul bloc. Il se déshydrate en donnant directement l'acide anhydre, sans engendrer d'hydrate intermédiaire.

II. — Dans l'air humide, non seulement le produit effleuri reprend ses 4 équivalents d'eau, mais, quand la température est basse, il absorbe ensuite la vapeur aqueuse d'une façon lente, mais continue. Il présente alors des tensions nouvelles ; on a trouvé à + 5°.

	Tension en millimètres de mercure.
$C^4H^2O^8 + 3,85HO$ inférieure à.....	4
$C^4H^2O^8 + 4,25HO$	5,7
$C^4H^2O^8 + 4,60HO$	5,5
$C^4H^2O^8 + 4,82HO$ parfaitement sec.....	5,5

L'expérience n'a point été poursuivie. Elle avait duré deux mois.

Ces résultats ne peuvent être interprétés que par l'existence d'un hydrate contenant plus de 4 équivalents d'eau.

III. — La tension de dissociation de ces hydrates varie à peu près comme il suit, en fonction de la température.

	$C^4H^2O^8 \cdot 2H^2O^2$.	$C^4H^2O^8 \cdot (2+x)H^2O^2$.
5°.....	mm	mm
10°.....	"	5,7
20° (environ).....	1,3	8,6
30°.....	2,8	"
40°.....	7,1	"
67°.....	44,5	"
78°,6.....	84	"

A 100° le phénomène se complique par suite de la décomposition même de la molécule de l'acide oxalique. La tension croît d'une façon continue et, dans une expérience, atteignait 980 millièmes au bout de vingt-quatre heures.

IV. — L'emploi de l'acide oxalique comme point de départ de l'alcalimétrie a été préparé par Mohr en 1852. Cet auteur et beaucoup de chimistes pensent que ce produit, abandonné à l'air libre, renferme toujours exactement 2 molécules d'eau. J'ai constaté qu'il n'en est pas toujours ainsi, et avant moi MM. Erdmann, Vinkler, Hampe et d'autres ont remarqué que l'acide cristallisé renferme souvent plus d'eau que ne le veut la théorie.

L'usage de l'acide oxalique anhydre, proposé comme plus exact, n'est point pratique. Je préfère placer la provision d'acide oxalique cristallisé sous une cloche sur de l'acide sulfurique à 53°B. A la température ordinaire, cette substance ne s'effleurit pas, mais perd seulement l'eau surnuméraire. Elle présente alors une composition absolument constante.

N° 119. — Note sur un nouvel hydrate de carbone, « la quercine, » contenu dans le gland du chêne; par MM. Camille VINCENT et DELACHANAL.

Nous avons entrepris de préparer de la quercite d'après le procédé indiqué par M. Prunier (1), que nous avons modifié en ce qui concerne le traitement des eaux-mères.

Les liqueurs sirupeuses, refusant de cristalliser, ont été facilement débarrassées de la presque totalité des sels de potasse et de chaux qui y étaient concentrés et qui s'opposaient à la cristallisation, par l'emploi de l'acide sulfurique et de l'alcool; elles ont ensuite fourni une abondante cristallisation de quercite.

Nous avons, à cet effet, dosé la potasse et la chaux contenues dans les eaux-mères, à l'état de sels organiques, et nous avons calculé la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour transformer ces bases en sulfates.

Les liqueurs étendues d'eau, additionnées de la quantité convenable d'acide sulfurique faible, ont été concentrées dans le vide (0^m,73) au bain-marie, jusqu'à formation d'un abondant dépôt salin. On a alors ajouté de l'alcool de façon à doubler le volume du liquide, ce qui a déterminé la précipitation de la presque totalité des sulfates de potasse et de chaux qu'on a séparés par filtration.

Enfin, la liqueur, dépouillée de ces impuretés minérales, a été

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. 115, p. 1.

concentrée dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. Elle a bientôt donné une abondante cristallisation de quercite qu'on a purifiée facilement.

Nous avons observé que les dernières cristallisations, par l'évaporation lente à basse température, fournissaient une petite quantité de cristaux de forme et d'aspect différents de ceux de la quercite et qui s'effleurissaient rapidement. Ces cristaux effleuris ont été purifiés par cristallisation dans l'eau, et il nous a été facile de reconnaître que nous avions une matière organique nouvelle, dont nous avons commencé l'étude.

Propriétés physiques. — Cristallisée dans l'eau par évaporation lente à basse température, la matière se présente sous forme de prismes hexagonaux volumineux, transparents, hydratés, s'effleurissant rapidement à l'air en devenant opaques.

Conservés dans un tube scellé, à la température de 30°, ces cristaux restent vitreux, mais ils abandonnent néanmoins de l'eau qui mouille le tube; si on les examine alors au microscope, on sait qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits prismes clinorhombiques qui sont anhydres. Il y a donc eu pseudomorphisme.

Les cristaux, effleuris à l'air, présentent le même aspect au microscope, sauf que les cristaux clinorhombiques qui les composent sont beaucoup plus petits.

Les cristaux hydratés et les cristaux anhydres, dissous dans l'eau chaude, ne laissent déposer que des cristaux anhydres par refroidissement.

Les cristaux hydratés ne se forment qu'à basse température.

Le produit anhydre fond à une température très élevée, vers 340° (non corr.), sans altération; mais il brunit rapidement si on élève davantage la température, puis il se boursoufle en dégageant des gaz et une odeur de sucre brûlé; enfin le résidu charbonneux s'incinère: 100 parties d'eau ne dissolvent que 1,51 de produit à 15°. La solubilité est beaucoup plus considérable à chaud.

Il est insoluble dans l'alcool même bouillant.

Examinée au polarimètre sous 40 centimètres d'épaisseur, une solution de la matière, saturée vers 30°, s'est montrée dépourvue de pouvoir rotatoire. La matière est donc inactive.

Composition et propriétés chimiques. — A l'analyse, la matière anhydre a donné les résultats suivants:

	Trouvé.	Calculé pour un hydrate de carbone
C.....	39.40 %	40.00 %
H.....	6.80	6.66
O.....	53.80	53.34

Pour déterminer la nature de cet hydrate de carbone, nous l'avons traité par l'anhydride acétique au bain d'huile à 130° pendant 3 heures. Par refroidissement il s'est déposé de longues aiguilles rhombiques qui ont été lavées à l'éther et purifiées par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Ce produit est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, mais très soluble, surtout à chaud, dans l'anhydride acétique, dont il se dépose en longs cristaux.

Il fond à 301° (temp. corr). Il est facilement volatil, et se condense en aiguilles déliées et brillantes.

Traité en tube scellé à 100° par une solution alcoolique de potasse, ce produit se dissout d'abord complètement, puis se saponifie en régénérant le produit primitif susceptible de reproduire le dérivé acétylé, ainsi que nous l'avons réalisé.

Nous avons constaté que 100 parties de ce dérivé acétique produisaient 83 parties d'acide acétique. Cette proportion s'accorde avec la composition $C^6H^6.(C^2H^3O^2)^6$, qui donne 85, 3 0/0. On est conduit ainsi à la composition $C^6H^6(OH)^6$ pour le produit primitif, qui est un alcool hexatomique.

Ce produit ne jouit pas de la propriété de fermenter sous l'influence de la levure de bière. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après ébullition préalable avec un acide étendu.

Il ne colore pas la soude bouillante étendue d'eau. Mais nous avons constaté qu'il se combinait à la soude, et que le produit était plus soluble que la matière elle-même.

Si on ajoute une grande quantité d'alcool on précipite de longues aiguilles, faciles à purifier de l'excès de soude par lavages répétés à l'alcool absolu, et dessiccation dans le vide.

Nous avons trouvé que ce produit renfermait 10,7 0/0 de sodium. Nous n'avons pas eu assez de matière pour en faire l'analyse élémentaire.

Le nitrate d'argent ammoniacal additionné de soude est réduit par la nouvelle matière.

La phénylhydrazine en dissolution acétique chaude ne donne pas de combinaisons.

Une dissolution d'acétate neutre de plomb ne donne point de précipité, tandis que l'acétate tribasique donne un précipité gélatineux avec la nouvelle matière.

Enfin, évaporée sur une lame de platine avec de l'acide azotique, puis le résidu traité par l'ammoniaque en excès et le chlorure de calcium, et évaporé à nouveau à sec, elle donne une coloration rose

comme le ferait l'inosite. C'est donc à tort que l'on indique cette réaction comme caractéristique de l'inosite.

En résumé, la matière que nous avons trouvée dans le gland de chêne, et à laquelle nous proposons de donner le nom de « *Quercine* » est un alcool hexatomique se rapprochant de l'inosite par beaucoup de propriétés, mais différant de cette dernière par bien des caractères :

1° Par la cristallisation, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment ;

2° Par un point de fusion 340°, tandis que celui de l'inosite est de 217° (Maquenne) ;

3° Par le point de fusion de son dérivé hexacétylé, 301° (corr.), celui de l'inosite étant de 212° (Maquenne) ;

4° Par la solubilité.

La quercine exige 66 fois son poids d'eau à 15° pour se dissoudre, l'inosite étant soluble dans 10 fois son poids, à 10° de température (Tanret et Villiers).

La faible quantité de matière dont nous avons pu disposer n'a pas permis d'étendre plus loin notre étude, que nous pensons reprendre dès que nous le pourrons.

**N° 120. — Sur la constitution des argiles ;
par M. H. LE CHATELIER.**

Les silicates d'alumine hydratés (argiles, kaolins, etc.), malgré l'importance qu'ils tirent de leur abondance dans la nature, ainsi que de leurs nombreux usages industriels, sont encore peu connus au point de vue de leur constitution chimique. Ils forment généralement des mélanges trop complexes pour que l'analyse chimique puisse fournir à elle seule aucune donnée précise sur leur nature. J'ai pensé qu'en étudiant la température de déshydratation de ces corps on pourrait peut-être arriver à caractériser un petit nombre d'espèces chimiques et à distinguer la présence de chacune d'elles dans les divers mélanges.

Si l'on chauffe rapidement une petite quantité d'argile, il se produit au moment de la déshydratation un ralentissement dans l'élévation de température; ce point d'arrêt peut être utilisé pour établir une distinction entre les divers silicates d'alumine hydratés. L'expérience montre en effet que la position de ce point d'arrêt dans l'échelle des températures est sensiblement indépendante des conditions de l'expérience, notamment de la vitesse d'échauffement. C'est un résultat semblable à celui que j'ai déjà signalé

pour la cuisson du calcaire. Ce fait tient à ce que la vitesse des réactions chimiques, aussitôt qu'elle a une valeur notable, prend des accroissements énormes pour de très faibles élévations de température.

Dans ces expériences, j'ai employé, pour la mesure des températures, le couple thermo-électrique Pt pur, Pt. + 10 pour 100 Rh, qui m'avait déjà servi dans des recherches antérieures. Les observations ont été enregistrées par la méthode photographique. Une étincelle d'induction éclatant à intervalles réguliers de deux secondes donne, après réflexion sur le miroir du galvanomètre, des images dont la distance mesure précisément la vitesse d'échauffement. La soudure du couple était placée au milieu d'une petite masse d'argile enfermée dans un cône de platine de 5 millimètres d'ouverture contenu lui-même dans un creuset plus grand rempli de magnésie calcinée et chauffé dans un four Forquignon. Dans les conditions où j'ai opéré, la température mettait dix minutes pour monter à 1000°, ce qui correspond à une vitesse moyenne d'échauffement de 4° pour deux secondes. La graduation du couple a été faite en prenant comme points fixes la fusion ou l'ébullition des corps suivants :

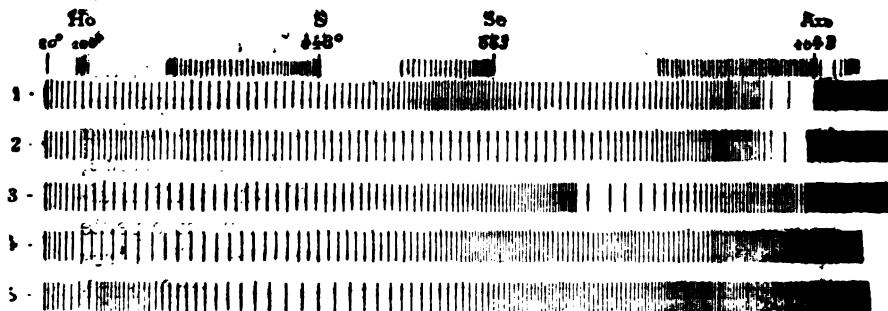
Ho.	S.	Se.	An.
100	448	665	1045

Le premier résultat de ces expériences a été de montrer que, pendant l'échauffement des argiles, on n'observe pas seulement des ralentissements correspondant à la déshydratation, mais parfois aussi de brusques accélérations indiquant la production de phénomènes accompagnés d'un dégagement de chaleur.

La comparaison d'observations ayant porté sur un très grand nombre d'argiles, a fait voir de plus que la complexité de ces corps est beaucoup moindre qu'on n'aurait pu le craindre. On peut les rapporter à cinq types bien tranchés, ne présentant jamais, au moins dans les échantillons que j'ai eus entre les mains, de passage graduel de l'un à l'autre. Ces échantillons provenaient de la collection de minéralogie de l'École des Mines ou de la collection Adam, qui appartient également à l'École des mines.

Le dessin ci-dessous, calqué sur mes clichés photographiques, donne un exemple de la loi d'échauffement observée pour chacun de ces cinq types. La ligne du haut est la reproduction des expériences faites pour la graduation du couple. Au moment de la fusion ou de la vaporisation, la température reste stationnaire, ce qui

amène la superposition de plusieurs images consécutives de l'étincelle. Le trait ainsi renforcé a été un peu allongé sur le dessin pour le rendre plus net. Les lignes suivantes, numérotées de 1 à 5, se rapportent aux divers silicates d'alumine hydratés.



N° 1. *Halloysite* de Miglos (Ariège). — On observe un premier ralentissement peu marqué entre 150 et 200°; un second ralentissement très important finissant à 700°, et enfin une accélération brusque commençant à 1000°.

Des clichés identiques ont été obtenus avec des argiles sédimentaires ou argiles chimiques des provenances suivantes : *argile réfractaire* de Forges (Seine-Inférieure) et de Bolène (Vaucluse), *argile plastique* de Gentilly (Seine); *halloysites* d'Angleur (Belgique), de Russie, de Miglos (Ariège), de Laumède (Dordogne), de Huelgoat (Finistère), de Breteuil (Eure); *bauxite blanche* siliceuse de Brignoles (Var); *lenzinite* de la Vilate (Haute-Vienne), de l'Elifel (Allemagne); *savon blanc* de Plombières (Vosges); *sévérile* de Saint-Sever (Landes).

N° 2. *Allophane* de Saint-Antoine (Oise). — Le seul ralentissement net est situé entre 150 et 220°; il se produit comme précédemment une accélération brusque à 1000°.

Les mêmes résultats ont été obtenus avec les *allophanes* de Saint-Antoine (Oise), de Vizé, de l'Utah (Amérique), et la *collyrite* des Pyrénées.

N° 3. *Kaolin* cristallisé de Red Mountain (Colorado). — On observe un seul ralentissement très marqué qui se termine à 770°, et une légère accélération vers 1000°, qui varie d'importance d'un échantillon à l'autre. Cette dernière doit sans doute être attribuée à la présence d'une petite quantité d'argile colloïdale dont l'existence dans les kaolins a été signalée par M. Schlösing.

Des résultats semblables ont été obtenus avec divers kaolins de France et de Chine.

N° 4. *Pyrophyllite* de Beresow (monts Ourals). — On observe un premier ralentissement assez net finissant à 770°, et un second douteux à 850°.

Une pagodite de Chine s'est comportée de la même façon.

N° 5. *Montmorillonite* de Saint-Jean de Côle (Dordogne). — Un premier temps d'arrêt très important finit vers 200°, un second moins marqué à 770°, et un troisième douteux à 950°. On ne voit aucun dégagement de chaleur comme avec les halloysites du premier groupe, dont quelques-unes, par leurs caractères physiques et la nature de leur gisement, semblent se rapprocher des *montmorillonites*.

Des clichés semblables ont été obtenus avec les *montmorillonites* de Saint-Jean-de-Côle (Dordogne), de Confolens (Charente), la *confolensite* de Confolens (Charente); la *stéargilite* de Poitiers (Vienne); la *cymolite* de l'île Cymolis (Grèce), et les *argiles smectiques* de Reigate (Angleterre) et de Styrie. Avec ces deux dernières argiles, pourtant, le second temps d'arrêt n'est pour ainsi dire pas marqué : peut-être y aurait-il lieu d'en faire une catégorie à part.

Les argiles peuvent donc être classées, d'après leur décomposition pyrogénée, en cinq catégories distinctes, qui ne présentent généralement pas de mélanges entre elles. Il y avait lieu de rechercher, en outre, la présence de silice et d'alumine libre.

Sous l'influence d'un échauffement progressif, la silice hydratée donne un ralentissement entre 100 et 200°. L'alumine hydratée se comporte d'une façon très variable, suivant sa provenance. Précipitée de l'aluminate de soude, elle montre un premier temps d'arrêt avant 200°, et un second finissant à 360°. Précipitée des sels aluminiques ou obtenue par la calcination modérée de l'azotate, elle donne sensiblement les mêmes arrêts et, en outre, une accélération brusque à 850°. C'est à la suite de ce dégagement de chaleur que l'alumine devient insoluble dans les acides. Enfin, l'alumine hydratée de la bauxite donne un ralentissement se terminant à 700°, c'est-à-dire à la même température que celui des halloysites. Il résulte de là que la présence de la silice hydratée ne peut être mise en évidence dans aucun des silicates d'alumine hydratés, qui donnent à peu près tous un ralentissement entre 100 et 200°; les deux premiers hydrates d'alumine ne peuvent, au contraire, se rencontrer dans aucun cas; celui de la bauxite ne peut exister que dans le groupe des halloysites.

On voit, en outre, que le dégagement de chaleur observé dans la cuisson des argiles des premier et second groupes doit être

attribué à la transformation moléculaire de l'alumine. C'est, en effet, après ce phénomène que l'alumine des argiles devient insoluble dans les acides. Cette alumine libre, qui n'existait pas primitivement dans l'argile, résulte de la décomposition de cette dernière au moment de sa déshydratation.

Pour compléter cette étude, il reste à déterminer la composition chimique des silicates d'alumine qui communiquent à chaque groupe ses caractères distinctifs. Deux d'entre eux sont déjà parfaitement connus. La quatrième groupe est celui de la *pyrophyllite* $4\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{HO}$. Le troisième groupe est celui du *kaolin* $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{HO}$. Le deuxième groupe, celui des *allophanes*, ne renferme qu'un petit nombre d'argiles dont la formule paraît être, d'après les analyses connues, $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Aq}$. Le cinquième groupe, celui de la *montmorillonite*, comprend un plus grand nombre d'argiles, mais elles sont généralement très impures, renferment des alcalis, de la chaux, du fer, du manganèse, dont la présence se manifeste par la fusibilité de la matière. Parmi celles-ci, la *stéargillite* de Poitiers m'a paru fournir le produit le plus pur. Lavée à l'eau légèrement acidulée, elle abandonne, outre son calcaire, une argile rouge extrêmement ténue, qui reste en suspension, et elle laisse comme résidu une argile blanche très homogène. Son analyse m'a donné :

SiO_2	49
Al_2O_3	23,1
Fe_2O_3	2,4
CaO	0,5
HO à 250	16,7
HO au rouge	7
	98,7

Les analyses antérieurement faites de la *confolensite* et de la *montmorillonite* se rapprochent de la précédente ; celle de la *cimolite* donne un peu plus de silice. Leur composition peut être représentée par la formule



Le premier groupe, celui des *halloysites*, est de beaucoup le plus important ; il comprend la totalité des argiles sédimentaires et la majeure partie des argiles chimiques. Les premières sont formées, d'après les travaux de M. Schloësing, par un mélange de quartz, de silicate d'alumine cristallisée et d'argile colloïdale. Elles sont trop complexes pour que l'on puisse déduire aucune conséquence de leur analyse chimique brute. Les argiles chimiques se rencontrent,

au contraire, souvent à un très grand état de pureté, reconnaissable à leur blancheur, à leur infusibilité, à l'homogénéité et à la finesse de leur grain. Elles présentent alors une composition très régulière, représentée par la formule $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{HO}, \text{Aq}$, comme le montrent les analyses suivantes faites sur des échantillons triés avec soin, qui m'avaient servi pour mes essais par calcination. La matière avait été préalablement chauffée à 250° pour chasser l'eau hygrométrique. Les provenances étaient les suivantes :

1, Angleur ; 2, Huelgoat ; 3, Miglos ; 4, Breteuil ; 5, Laumède ; 6, Eifel ; 7, Russie.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Calculé.
SiO_2	46,3	47,9	46,3	48,3	48,7	46,6	47,4	46,4
Al_2O_3	39,5	38,0	38,7	35,6	36,5	39,3	38,8	39,7
HO	14,3	14,3	14,0	14,3	13,6	13,0	14,0	13,9
	100,1	100,2	99,0	98,2	98,8	98,9	100,2	100,0
Eau hygrométrique.....	8,5	5,4	6,5	12,5	4,0	3,5	7	

L'eau se divise très nettement en deux parties : l'une part à 150° après vingt-quatre heures de chauffe, ou à 250° en un quart d'heure ; l'autre ne commence à s'en aller qu'au-dessus de 400° . La proportion de celle-ci est toujours très exactement de 2 équivalents pour 1 équivalent d'alumine. Le rapport de la silice et de l'alumine, qui dans la grande majorité des cas est celui qui est donné dans les analyses ci-dessus, s'écarte dans quelques cas de sa valeur normale par suite du mélange de silice ou d'alumine libre. Je citerai d'abord les bauxites siliceuses ; la bauxite blanche de Brignolles, sur laquelle ont porté mes expériences, renferme un peu moins de 1 équivalent de silice pour 1 équivalent d'alumine. La présence d'alumine libre dans ce produit ne saurait faire aucun doute. Par contre, les analyses du savon de Plombières donnent une quantité de silice variant entre 3 et 4 équivalents ; mais, dans ce cas encore, j'ai reconnu que la proportion d'eau de combinaison rapportée à l'alumine gardait sa valeur normale. Cela rend bien vraisemblable la présence de silice libre ; ce produit, d'ailleurs, malgré son apparence, est assez impur et très irrégulier : il renferme du sulfate de chaux, de la magnésie, etc.

Mais ces écarts de composition sont rares, et l'on peut admettre pour la formule des silicates d'alumine de ce groupe



C'est la même formule que celle du kaolin, mais on ne saurait réunir ces deux composés, qui possèdent des propriétés tout à fait différentes. L'action des acides après déshydratation, le dégagement de chaleur à 1000°, établissent une distinction parfaitement tranchée.

N° 134. — Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux; par M. H. LE CHATELIER.

Depuis la découverte, par Dulong et Petit, de la loi des chaleurs spécifiques des corps solides, de nombreuses tentatives ont été faites pour généraliser cette loi et l'étendre aux gaz. Mais les recherches expérimentales de Regnault sur ce sujet ont montré que, à la température ordinaire, il n'y avait égalité ni entre les chaleurs moléculaires, ni entre les chaleurs atomiques des gaz. Les expériences que nous avons faites, M. Mallard et moi, sur la combustion des mélanges gazeux conduisent à la même conclusion pour les températures élevées.

En jetant les yeux sur les courbes que nous avons dressées pour l'acide carbonique et la vapeur d'eau, on remarque une convergence très nette vers un point situé au-dessous de zéro. Cela m'a conduit à supposer que les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux pourraient bien tendre vers une même limite lorsque la température se rapproche du zéro absolu. J'ai essayé d'appliquer cette hypothèse à la représentation des variations de chaleurs spécifiques déterminées par Wiedemann. Le tableau suivant montre que les résultats des expériences peuvent, dans les limites d'erreur qu'ils comportent, être convenablement représentés par une formule telle que

$$C = 6,8 + \alpha(273 + t).$$

C est la chaleur spécifique vraie à pression constante, et α un coefficient dépendant de la nature du gaz, qui prend une valeur d'autant plus grande que la molécule est plus complexe, ainsi que cela ressort du tableau suivant :

NATURE DES GAZ.	EXPÉRIENCES DE WIEDEMANN.			FORMULE.		
	Limites des températures.	Chaleur spécifique moyenne.	Écart maximum.	Coefficient 1000 u.	Chaleur spécifique calculée.	Différence.
Gaz parfaits.....	0-200°	6,8	0	0,00	6,8	0
AsH ³	25-100	8,85	0,20	6,11	8,85	0,0
	25-200	9,10	0,24		9,16	+ 0,06
C ² O ³	25-100	9,20	0,19	7,42	9,29	+ 0,08
	25-150	9,47	0,06		9,47	0,0
	25-200	9,66	0,14		9,66	0,0
As ² O ³	25-100	9,37	0,13	7,32	9,45	+ 0,08
	25-200	9,85	0,28		9,85	0,0
C ² H ⁴	25-100	10,85	0,26	12,70	11,06	+ 0,21
	27-200	12,00	0,20		11,70	- 0,30
C ² HCl ³	27-117	17,25	0,35	29,50	17,00	- 0,25
	28-180	17,81	0,40		18,03	+ 0,22
C ² H ³ Br.....	29-116	17,50	0,35	31,40	17,66	+ 0,15
	29-180	18,97	0,20		18,77	- 0,20
C ² H ² O ³	26-110	20,1	0,40	39,30	20,2	+ 0,10
	26-180	21,7	0,30		21,6	- 0,10
C ² H ²	35-115	23,3	0,75	50,00	24	+ 0,70
	35-180	25,9	0,31		25,55	- 0,35
C ² H ⁴ (C ² H ² O ³).....	33-113	29,7	0,42	66,4	29,8	- 0,10
	35-189	32,6	0,50		32,4	- 0,20
C ² H ⁴ (C ² H ² O ³).....	35-111	31,7	0,30	72,8	31,8	+ 0,10
	37-189	34,2	0,30		34,2	0,0

D'une façon générale, l'accord entre l'expérience et le calcul est aussi satisfaisant que possible : la valeur des écarts est toujours inférieure à celle des erreurs accidentelles d'expérience. On peut donc affirmer que les chaleurs moléculaires des gaz et des vapeurs tendent toutes sensiblement vers une limite commune quand la température tend à se rapprocher du zéro absolu. Mais il est impossible dans l'état actuel de décider si c'est là une loi rigoureusement exacte ou seulement une loi approchée. Les erreurs expérimentales laissent planer une trop grande incertitude sur la variation des chaleurs spécifiques par suite de l'écart insuffisant des températures entre lesquelles les mesures ont pu être faites.

Il était intéressant de voir si la même loi se prolongeait aux températures élevées en comparant la chaleur spécifique de l'acide carbonique, déduite de la formule donnée plus haut

$$C = 6,8 + \frac{7,2}{1000} (273 + t)$$

avec les nombres que nous avons déduits de nos expériences sur la combustion des mélanges gazeux

Température.	Observation.	Calcul.
20-2000°	15,7 + 0,7	16,3

Ici encore l'accord est parfait, puisque la différence des deux nombres est inférieure aux erreurs accidentelles d'expérience.

Pour la vapeur d'eau, au contraire, il y aurait désaccord avec les nombres que nous avons admis pour la température de 1300°. Le calcul donnerait 15, tandis que nous avons déduit de nos expériences 18,5. Mais il faut remarquer que nous n'avions pas tenu compte de la dissociation de la vapeur d'eau à cette température ; il est bien possible, quoique nous n'ayons pas pu le constater, que la dissociation soit déjà notable dans ces conditions et que, par suite, le chiffre 18,5 soit trop fort.

Je n'ai pas tenu compte ici de la variation de la chaleur spécifique des gaz parfaits, indiquée par nos expériences ; elle est trop faible pour influencer d'une façon notable sur les résultats énoncés plus haut. Si l'on veut le faire, il faut remplacer dans la formule la constante 6,8 par le nombre très voisin 6,5 qui serait la valeur théorique de toutes les chaleurs spécifiques moléculaires au zéro absolu, et augmenter en même temps tous les coefficients α de $\frac{0,8}{1000}$. Les chaleurs spécifiques calculées du tableau précédent ne sont altérées que de 0,03, c'est-à-dire d'une quantité négligeable.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la relation entre l'affinité chimique et la température; W. MÜLLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1152). — Soit une substance hydratée à la température t_1 , si l'eau combinée offre une tension égale à la tension maximum de la vapeur d'eau libre à la température t_2 , l'auteur regarde l'expression $t_1 - t_2$ comme mesurant l'affinité de l'eau de combinaison. Pour tous les sels solides, cette quantité varie en sens inverse de la température ; pour les solutions aqueuses des sels (MM. Wüllner et Tammann) et aussi pour l'acide sulfurique (Regnault), la quantité $t_1 - t_2$ varie irrégulièrement avec t_1 , tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Il en résulte que, si l'on met sous

une même cloche deux vases renfermant, l'un du sulfate de cuivre à 3 — 4,5 H²O, l'autre de l'acide sulfurique étendu (densité 1,418 à 1,427), il pourra, suivant la température de l'enceinte, y avoir échange d'eau entre les deux vases dans un sens ou dans l'autre. L'auteur se propose d'étudier le phénomène avec plus de détails lors d'une communication ultérieure.

L. B.

Sur les remarques critiques de M. G.-A. Hagemann au sujet de la formule de l'avidité, J. THOMSEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1155). — Cette note est une réponse à une communication antérieure de M. Hagemann (*Ibid.*, p. 556. — *Bull.*, t. 47, p. 985), dans laquelle celui-ci croyait devoir critiquer sévèrement les travaux de l'auteur et ceux de M. Ostwald. L'auteur fait remarquer que les arguments de M. Hagemann sont extrêmement obscurs et dénués de fondement, que ses formules ne satisfont même pas à la loi mathématique de l'homogénéité, qu'il a méconnu un des principes capitaux de la thermochimie, qu'il a commis des erreurs de signe dans l'addition algébrique de certaines quantités; en somme, les critiques de M. Hagemann se retournent contre lui-même. Il y a lieu, du reste, de renvoyer le lecteur aux mémoires originaux.

L. B.

Appareil pour la détermination des densités de vapeur, W. BOTT et D.-S. MACNAIR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 916). — Ce mémoire complète une note préliminaire parue dans le numéro du 25 février du *Chemical News*. L'appareil ressemble beaucoup à celui de M. V. Meyer : un réservoir vertical en verre, de 50 centimètres de long sur 3,5 de diamètre, se termine en haut par un tube de 5 millimètres de diamètre. Celui-ci est relié par un caoutchouc avec un tube de même diamètre, muni d'un robinet et d'un petit entonnoir cylindrique; ce dernier reçoit un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à robinet, et est soudé latéralement avec un tube manométrique à air libre et à mercure.

Le réservoir peut être chauffé dans une étuve à vapeur et double enveloppe semblable à celle de l'appareil de Hofmann. Le procédé consiste à mesurer la variation manométrique $P_1 - P$, que fait naître l'introduction d'un poids s de substance volatile dans le réservoir chauffé à une température t , le volume de celui-ci étant déterminé d'avance et égal à C . Si V est le volume de la vapeur ramenée à 0° et à 760 millimètres, d la densité par rapport à l'hydrogène, on a :

$$d = \frac{s}{0,0008958 V} = \frac{760 s (1 + 0,00367 t)}{0,0008958 C (P_1 - P)}.$$

Comme on voit, cette méthode ressemble beaucoup à celle de V. Meyer : on trouvera dans le mémoire original le croquis de l'appareil. La matière à volatiliser, placée dans un très petit tube, est suspendue au début de l'expérience dans l'entonnoir; on détermine sa chute soit au moyen du robinet inférieur, soit au moyen d'un petit système que déclanche l'action d'un aimant approché extérieurement.

On peut, au lieu d'opérer à la pression ordinaire, faire l'expérience sous pression réduite : on remplace alors le manomètre en U par un tube vertical plongeant dans une cuvette à mercure, et on fait le vide dans l'appareil au moyen du tube qui surmonte l'entonnoir.

Les auteurs donnent ensuite les nombres à l'appui de leurs essais :

Essais.	Observé.	Calculé.
Alcool (pression ordinaire).....	22	23
Chloroforme (pression ordinaire).....	59,60-61,0	59,75
Chloroforme (pression réduite).....	60,28-61,2	59,75
Tétrachlorure de carbone (pression ordinaire) ..	77,7	77
Tétrachlorure de carbone (pression réduite)....	78,7	77

La discussion de la formule qui donne d montre que la différence $P_1 - P$ doit être connue aussi exactement que possible; le mieux est de la mesurer avec un cathétomètre.

L. B.

Sur un thermorégulateur positif; L. BÜCHNER-MER (D. ch. G., t. 30, p. 1280). — Cet appareil est un perfectionnement de celui de Pflüger : un thermomètre à air est en communication avec un tube en U très court renfermant une colonne de mercure; celle-ci peut, en s'élevant dans la seconde branche, former l'extrémité inférieure d'un tube de verre taillé en bec de flûte.

Ce tube donne accès au gaz qui chauffe l'étuve, et les choses se passent comme dans le régulateur de Pflüger. Un petit orifice percé dans ce tube au-dessus du niveau maximum du mercure fait que, lors de l'obturation du bec de flûte, le gaz brûle en veilleuse sous l'étuve. La première branche du tube en U porte un robinet qui permet d'assurer la constance de la température à tel degré que l'on veut.

Il convient, pour le bon fonctionnement de l'appareil, que l'obliquité de la tranche du bec de flûte soit $\arctan \frac{1}{2}$, que l'espace annulaire autour de ce tube soit équivalent à la section droite

de ce dernier ; la capacité du réservoir sera choisie telle que l'occlusion du bec de flûte se fasse entre des limites de température de 1°. Nous renvoyons du reste au mémoire original et aux croquis qui l'accompagnent.

L. B.

Expérience de cours; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 915). — Pour démontrer expérimentalement dans un cours la loi de Dulong et Petit, l'auteur propose la disposition suivante, analogue à celle de M. A.-W. Hofmann (*Ibid.*, t. 15, p. 2072). On chauffe dans une même étuve, à 150-170°, deux bâtons, l'un de zinc, l'autre d'étain. Les deux bâtons ont le même poids et aussi la même section ; la densité étant à peu près la même, il en est de même de la longueur et de la surface. On les dépose alors rapidement chacun dans une petite boîte dont les parois sont revêtues intérieurement de paraffine, de manière qu'on puisse aisément peser les quantités entrées en fusion. On peut montrer ainsi que l'étain, dont le poids atomique est sensiblement double, a fondu sensiblement moitié moins de paraffine que le zinc.

L. B.

Action du platine ou du palladium sur l'oxygène chargé d'ammoniaque; K. KRAUT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1113). — L'auteur a fait connaître (*Lieb. Ann.*, t. 136) une expérience de cours aujourd'hui classique, relative à l'incandescence d'une spirale de platine dans une atmosphère d'oxygène chargée d'ammoniaque. Lorsqu'on fait cette expérience, il y a souvent explosion, inflammation à l'ouverture, production d'un harmonica chimique, etc.

On peut éviter ces derniers phénomènes dus à une réaction trop vive en remplaçant le fil spiral par une lame du même métal. On prend une lame de platine ou de palladium épaisse de 0^{mm},2, large de 1 centimètre, longue de 5 à 6 centimètres, et on la suspend dans un vase à filtrations chaudes de 800 à 900 centimètres cubes, rempli au quart environ d'ammoniaque à 20 0/0. Le vase est bouché par un bouchon à deux trous ; l'un est destiné au tube de sortie du gaz, l'autre porte un tube qui amène l'oxygène et s'arrête à 5 centimètres au-dessus du niveau. On fait rougir la lame, on met le bouchon en place et l'on fait passer un vif courant d'oxygène pendant quelques secondes seulement : on voit alors la lame redevenir rouge sombre avec formation de fumées d'azotate d'ammonium. Si l'on fait de nouveau passer le gaz pendant quelques secondes, la lame devient rouge vif, et il se forme des vapeurs rutilantes dont la quantité s'accroît si l'on renouvelle les intermit-

tences du courant. En opérant ainsi, on évite toute explosion ou inflammation.

L. B.

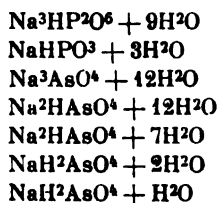
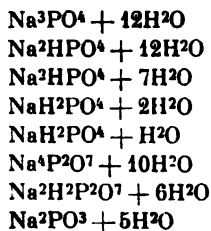
Préparation d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène; M. ROSENFELD (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1154). — L'auteur se sert d'une sorte de voltamètre à gaz tonnant formé d'un tube en verre de 17 centimètres de haut sur 18 millimètres de diamètre, muni de deux électrodes en charbon de cornue; on remplit ce tube d'une solution saturée de sel marin dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide chlorhydrique. Le tube est entouré d'un manchon de verre dans lequel on fait circuler un courant de vapeur d'eau pendant que le courant passe; on arrive ainsi très aisément à remplir en quelques minutes le tube à boules de Hofmann, pour la combinaison $H^2 + Cl^2$. Il faut avoir bien soin de maintenir toujours le liquide acide. Voir le croquis dans le mémoire original.

L. B.

Sur une nouvelle disposition d'un appareil pour les synthèses hydrothermiques; K. DE KROUST-CHOFF (*Bull. soc. min.*, t. 10, p. 137). — L'auteur recommande pour les hautes pressions l'emploi de vases de verre facilement fusible à parois épaisses (5^{mm}), en forme de matras d'essayeur à col très étroit; ces vases sont enfermés chacun dans un étui métallique, et ceux-ci verticalement, au nombre de douze, dans un bain d'air ou de sable spécial en forme de marmite. Voir le croquis accompagnant le mémoire original. On peut aller ainsi jusqu'à 500°, et répéter, par exemple, les expériences de MM. Friedel et Sarasin.

L. B.

Étude cristallographique et optique des phosphates, arsénates et hypophosphates de sodium; H. DUFET (*Bull. soc. min.*, t. 10, p. 77). — L'auteur étudie dans ce travail les sels suivants :



Plusieurs de ces sels sont connus depuis longtemps; les autres

ont été décrits récemment par MM. Joly et Dufet. Le présent travail mesure très complètement les formes cristallines, les densités et les indices de réfraction de tous ces sels; l'auteur compare ensuite les volumes moléculaires calculés et observés, ainsi que les énergies réfractives moléculaires $\frac{p(n-1)}{d}$. Les volumes présentent un accord satisfaisant, sauf pour les sels trisodiques; il n'en est pas de même des énergies réfractives.

L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la réaction mutuelle des acides azoteux et sulfureux (II); F. BASCHIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1158). — Dans un travail précédent (*ibid.*, p. 584; *Bull.*, t. 46), l'auteur a étudié la réaction mutuelle des acides azoteux et sulfureux en liqueur alcaline; il a rencontré dans cette question plusieurs des *sels sulfazotés* de MM. Fremy et Claus, et a appelé l'attention sur le tableau suivant comprenant les dérivés sulfonés et hydroxylés de l'ammoniaque :

		$\text{Az}(\text{SO}^3\text{H})^3$	
		Acide nitrosulfureux.	
	$\text{HOAz}(\text{SO}^3\text{H})^2$	$\text{AzH}(\text{SO}^3\text{H})^2$	
	Acide hydroxylamine-disulfureux.	Acide imidosulfureux.	
$(\text{HO})^2\text{AzSO}^3\text{H}$	$\text{HOAzHSO}^3\text{H}$	$\text{AzH}^2\text{SO}^3\text{H}$	
Acide dihydroxylamine-sulfureux.	Acide hydroxylamine-sulfureux.	Acide amidosulfureux. (ou sulfamique).	
$(\text{HO})^3\text{Az}$	$(\text{HO})^2\text{AzH}$	HOAzH^2	AzH^3
Acide azoteux normal (hypothétique).	Dihydroxylamine (hypothétique).	Hydroxylamine.	Ammoniaque.

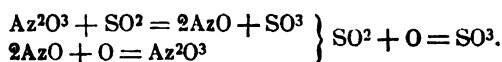
L'auteur a fait voir comment, en liqueur alcaline, on peut passer d'un terme à l'autre; il pense que les choses marchent à peu près de même en liqueur acide; il y a toujours échange du groupe OH contre SO^3H ; seulement, comme certains termes sont peu stables à l'état de liberté, ils se dédoublent en d'autres plus simples et plus stables.

On a trouvé comme produits de la réaction mutuelle des acides azoteux et sulfureux, l'ammoniaque, l'hydroxylamine, l'azote, le protoxyde et le bioxyde d'azote; on peut envisager ces produits

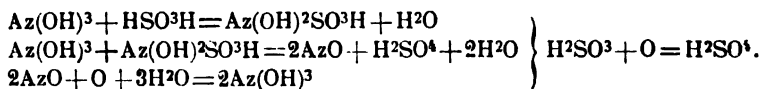
comme engendrés par le dédoublement d'acides sulfonés qui ont pris naissance d'abord et construire les équations qui rendent compte de ces réactions. Il est vrai que jusqu'à présent ces acides n'ont pas été signalés parmi les produits de la réaction; l'expérience suivante permet cependant de se rendre compte de leur formation.

Dans une solution aqueuse d'acide sulfureux refroidie à 0°, on fait couler en mince filet une solution très étendue et très froide d'azotite de potassium; la liqueur acide, renfermant un excès d'acide sulfureux, est évaporée rapidement, saturée par le carbonate de calcium, pour se débarrasser de l'acide sulfurique, et évaporée à nouveau. Il se dépose d'abord une abondante cristallisation de sulfate de potassium, puis de l'amidosulfite (sulfamate) de potassium.

L'auteur applique ensuite ces vues à l'explication des phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb. On admet ordinairement qu'il y a simplement oxydation de l'acide sulfureux :



Il pense que le phénomène est plus compliqué et peut être exprimé par les équations suivantes :



L'auteur cherche ensuite à expliquer par les théories qui précèdent les pertes d'acide nitrique qui se font toujours sentir dans les chambres de plomb et dont la cause n'a jamais été bien élucidée. C'est qu'en réalité il se fait, par suite des transformations plus haut décrites, du protoxyde d'azote (anhydride de la dihydroxylamine) et de l'ammoniaque. En fait, on a trouvé dans un acide sulfurique brut de Griesheim près Francfort-sur-le-Mein, de 0,0028 à 0,0139 0/0 d'ammoniaque. On comprend aussi pourquoi l'emploi d'un excès de vapeurs nitreuses peut diminuer les pertes, en fournissant du bioxyde au lieu de protoxyde ou d'azote : pratique bien connue des fabricants.

L. B.

Sur deux nouveaux hydrates de potasse produits dans des dissolutions alcooliques; C. GÖTTIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1094). — On connaît depuis longtemps l'hydrate $\text{KHO} + 2\text{H}^2\text{O}$ qui se dépose en octaèdres rhombiques par refroidissement.

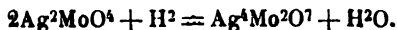
dissement d'une solution aqueuse très concentrée. L'auteur vient de publier (*Ibid.*, p. 544) des observations sur un hydrate de soude de composition analogue, $\text{NaHO} + 2\text{H}^2\text{O}$ (1). Le présent travail est consacré à la description des deux nouveaux hydrates suivants :

1° Une solution très concentrée de potasse dans l'alcool à 97° abandonne à la température ordinaire de grands prismes ayant pour composition $\text{KHO} + \frac{9}{2}\text{H}^2\text{O}$, ou $\text{KHO} + 4,5\text{H}^2\text{O}$.

2° Une solution moyennement concentrée dans le même dissolvant, évaporée jusqu'à réduction de moitié (point d'ébullition final 116°), se prend par refroidissement en une masse feutrée d'aiguilles très ténues, offrant la composition $\text{KHO} + \frac{5}{2}\text{H}^2\text{O}$.

Ces deux hydrates projetés à la surface de l'eau y tournoient pendant quelques instants, le second surtout, à la façon de l'hydrate de soude, avant de s'y dissoudre. L. B.

Sur la question des combinaisons argentées ;
W. MUTHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 983). — L'auteur expose une série d'expériences qui le conduisent à affirmer que les composés argenteux ne sont pas des espèces définies, mais de simples mélanges d'argent métallique avec des composés argentiques. Après avoir rappelé les travaux classiques de Wöhler, etc., sur cette matière, il aborde la critique des expériences de M. Rautenberg (*Lieb. Ann.*, t. 114, p. 119) ; ce chimiste, ayant fait passer un courant prolongé d'hydrogène dans une solution ammoniacale de molybdate d'argent à la température de 90°, obtint par refroidissement des octaèdres noirs, très brillants, solubles dans l'ammoniaque avec dépôt d'argent, qu'il regarde comme un *bimolybdate argenteux*, admettant la réaction :



L'auteur fait remarquer d'abord que, ainsi que l'a montré M. Debray (*C. R.*, t. 66, p. 735), le molybdate argentique se dissout dans l'ammoniaque aqueuse, et, par évaporation de cette dernière, cristallise en octaèdres réguliers, transparents et très brillants ; il a répété cette expérience et a constaté que les cristaux sont isotropes et offrent souvent l'icositétraèdre a^5 en plus de l'octaèdre a^4 . Opérant alors suivant les indications de M. Rauten-

(1) Nous devons ajouter que cet hydrate a déjà été préparé par M. Schöne (*Zeitsch. f. Ch. nouv. série*, t. 3, p. 183) ; comme le composé potassique correspondant, il est sensiblement conforme à la *Théorie générale* de M. Mauméné. (*Bull.* t. 44, p. 595).
 (Note du rédacteur.)

berg, il obtint des octaèdres semblables comme forme, mais noirs; l'ammoniaque redissolvait ceux-ci avec résidu d'argent métallique noir. L'examen microscopique a montré que ce dernier se trouve dans les cristaux à l'état d'inclusion et non de combinaison; la masse englobante est parfaitement transparente. D'ailleurs il y a lieu de remarquer que le molybdate d'argent Ag^2MoO_4 et le bimolybdate argenteux supposé possèdent sensiblement la même composition centésimale.

M. Rautenberg avait cru obtenir de même un bitungstate et un bichromate argenteux : les observations précédentes s'appliquent encore ici à la lettre.

L'auteur passe ensuite à l'examen des faits annoncés par Wöhler (*Lieb. Ann.*, t. 30, p. 3) et par M. von Bibra (*J. f. pr. Ch.* (2) t. 12, p. 39); la réduction du citrate triargentique à 100° par un courant d'hydrogène sec fournirait un citrate triargenteux que l'acide chlorhydrique transformerait en un sous-chlorure de composition assez variable Ag^2Cl ou Ag^4Cl^3 , en partie soluble dans l'eau avec coloration rouge.

L'auteur pensant qu'il y a là seulement de l'argent très divisé tenu en suspension dans l'eau, a fait les expériences suivantes. Du citrate triargentique pur et sec, chauffé à 108° dans un courant d'hydrogène, se réduit à l'état d'une masse poreuse gris d'argent métallique, avec dégagement de vapeurs acides, tandis que, si l'on opère dans un gaz inerte, aucune réaction n'a lieu.

Si l'on chauffe le citrate d'argent dans l'hydrogène à 100° seulement, on observe une réduction partielle avec les phénomènes décrits par M. Newbury (*Amer. ch. J.*, t. 8, p. 196). La masse donne avec l'eau une coloration rouge; l'auteur s'est efforcé d'en rechercher la cause et d'obtenir ces solutions colorées au maximum de concentration. Le mieux est de reprendre la matière par l'ammoniaque : il se fait une solution parfaitement limpide, rouge foncé, faiblement fluorescente. L'addition d'acides ou même de sels neutres décolore la liqueur et en précipite une poudre noire d'argent métallique. Parfois la liqueur est verte au lieu d'être rouge, cela dépend de la concentration. Les solutions colorées sont aussi décolorées complètement avec dépôt d'argent, lorsqu'on les agite avec du noir animal.

L'auteur a ensuite soumis les liqueurs colorées à la dialyse; le liquide n'a pas été modifié sensiblement, sauf passage d'ammoniaque et de sel d'argent à travers la membrane; après ce traitement, il était devenu peut-être plus stable qu'auparavant.

On peut démontrer que l'argent est en suspension et non dis-

sous, en ajoutant à la liqueur de la gomme, puis précipitant par l'alcool; le précipité de gomme a entraîné tout l'argent; mais si on reprend celui-ci par l'eau, on retrouve une liqueur rouge, limpide en apparence.

Si l'on soumet la liqueur rouge à une congélation prolongée, l'état d'agrégation de l'argent se modifie; l'eau de fusion de la glace n'est plus rouge et limpide, mais noire et opaque; l'argent s'en dépose très lentement à l'état de poudre noire extrêmement ténue.

L'auteur ajoute que dans ces liqueurs rouges, l'argent se trouve à l'état d'une sorte d'émulsion, analogue à celles que donnent l'hydrate ferrique, l'hydrate de bioxyde de molybdène, le sélénium.

En somme, les prétendues combinaisons argenteuses sont de simples mélanges d'argent métallique avec des combinaisons argentiques.

L. B.

Sur quelques combinaisons cristallisées du zirconium; M. WEIBULL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1394). — I. *Chlorure de zirconyle* $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. — On obtient ce sel en aiguilles prismatiques par l'évaporation d'une solution d'oxychlorure de zirconium (voir *Lunds Univ. Aarsskr.* 1883). La composition répond bien à la formule précitée, comme l'a fait voir M. Paykull (*Cefv. af. K. Sv. vet. Akad. förh.* t. 30, p. 24). — Il n'est pas très facile d'obtenir de beaux cristaux, les solutions restant longtemps sursaturées et se prenant tout à coup en masse; le mieux est de déposer dans la liqueur de petits cristaux provenant d'une cristallisation antérieure. L'auteur a obtenu en un mois, dans un vase en partie couvert, la température étant maintenue constante, des aiguilles épaisses de 1 millimètre. Les cristaux sont déliquescents dans l'air humide, efflorescents avec perte d'acide chlorhydrique dans l'air sec. Prismes quadratiques allongés h^1m avec pointement $h^{1/2}$; clivages h^1 . On a $a : c = 1 : 0,31816$.

II. *Bromure de zirconyle* $\text{ZrOBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. — Petites aiguilles obtenues en évaporant une solution d'hydrate zirconique dans l'acide bromhydrique; sel isomorphe avec le précédent.

III. *Sulfate de zirconium* $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. — Par évaporation d'une solution acide, on obtient des croûtes cristallines, des agrégats peu distincts parmi lesquels se trouvent çà et là des individus isolés. Ce sont de fines lamelles à contour hexagonal, mais appartenant en réalité au système orthorhombique. Faces p . prédominante, $g^1, h^{1/2}$. On a $a : b : c = 0,6326 : 1 : 1,335$.

L. B.

Sur un mode de reproduction du corindon; A. LA-CROIX (*Bull. Soc. min.*, t. 10, p. 157). — On place dans un petit creuset de platine muni de son couvercle de la cryolithe, et on enferme celui-ci dans un second creuset de platine. Le tout est chauffé au rouge blanc, pendant une heure, dans un four de Forquignon et Leclerc. On trouve alors l'intervalle entre les deux creusets tapissé de belles lamelles hexagonales de corindon (jusqu'à 5^{mm} de diamètre).

Si l'on ajoute à la cryolithe un peu de sulfate ou de fluorure de glucinium, on voit se former de fines aiguilles orthorhombiques qu'il y a lieu de rapporter à la *cymophane* GlAl_2O_4 . L. B.

Sur la reproduction artificielle de la pyromorphite, de la mimétèse et des variétés intermédiaires; L. MICHEL (*Bull. Soc. min.*, t. 10, p. 133). — L'auteur chauffe à la température de la fusion de l'or, dans un creuset de porcelaine hermétiquement clos et renfermé lui-même dans un creuset de terre, trois molécules de phosphate triplombique (ou d'arséniate, ou d'un mélange des deux sels) avec une molécule de chlorure de plomb. Le mélange doit être fait très intimement; on le surmonte d'environ 1/4 de molécule de chlorure de plomb, pour compenser les pertes par volatilisation. Par refroidissement lent, on obtient un culot où se trouvent des géodes tapissées de longs prismes hexagonaux enchevêtrés. L'auteur a préparé ainsi toute une série de produits intermédiaires (*campylite*, etc.) $\text{Pb}^3\text{Cl}[(\text{P.As})\text{O}^4]^3$ entre la pyromorphite et la mimétèse, espèces qui ont d'ailleurs été reproduites par Manross, Sainte-Claire Deville et Caron, MM. Debray et Lechartier. L. B.

Sur les chlorures doubles alcalino-cuivriques; G. WYROUBOFF (*Bull. Soc. min.*, t. 10, p. 125). — Mitscherlich a fait voir que le chlorure cuivrique se combine avec les chlorures de potassium ou d'ammonium pour donner des composés $2\text{MCl}, \text{CuCl}_2 + 2\text{H}^2\text{O}$; Kopp, Rammelsberg et de Sénarmont les ont rapportés au système quadratique, $h^1b^{1/2}$. L'auteur montre, d'après les anomalies optiques et par l'étude des macles, que ces deux sels doivent être regardés comme tantôt quadratiques et tantôt rhombiques à formes limites. Il a de plus préparé le *chlorocuvrate de rubidium* $2\text{RbCl}, \text{CuCl}_2 + 2\text{H}^2\text{O}$, non encore décrit et isomorphe avec les précédents. Ici la forme est bien rigoureusement quadratique, sans anomalies optiques. Macles $h^{1/3}$ fréquentes, $a:c=0,7441$; 1. Densité: 2,895. L. B.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la richesse en oxygène de l'air atmosphérique; U. KREUSLER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 991). — Ce mémoire renferme les tableaux d'une série de dosages d'oxygène dans l'air sec et exempt d'acide carbonique, exécutés jour par jour à Poppelsdorf, du 1^{er} avril au 15 mai 1886, au moyen de l'eudiomètre de M. von Jolly. Les tableaux donnent en même temps les indications des thermomètres à maxima et minima, baromètre réduit à 0°, pluviomètre, de l'état du ciel. Durant ces quarante-cinq jours, la richesse volumétrique en oxygène n'a subi que de très faibles variations : 20,901 à 20,939, moyenne 20,922. Nous croyons devoir renvoyer le lecteur au mémoire original et aussi à un mémoire antérieur (*Landwirthsch. Jahrb.*, t. 14, p. 305). L. B.

Recherche et dosage de l'alumine dans le vin et le raisin; L. L'HÔTE (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 853). — On évapore dans une capsule de platine 250 centimètres cubes de vin jusqu'à consistance sirupeuse, et on ajoute de l'acide sulfurique pur. La masse carbonisée, incinérée, laisse une cendre blanche, qu'on dissout à chaud par 15 centimètres cubes d'acide azotique. On ajoute à la solution 100 centimètres cubes d'une dissolution de phosphomolybdate d'ammoniaque (50 grammes d'acide molybdique par litre) et on porte à l'ébullition; on sépare le phosphomolybdate par le filtre, et on le lave à l'acide azotique à 1 0/0. Dans la liqueur filtrée, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium qui précipite le fer et l'alumine. Le précipité est chauffé dans une nacelle à l'air libre, puis soumis à un courant d'hydrogène et, ensuite, à un courant de gaz chlorhydrique pour éliminer le fer. Le résidu blanc de la nacelle est débarrassé de silice par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. Et le résidu, après calcination au rouge, est de l'alumine pure.

On trouve ainsi de 0^{sr},012 à 0^{sr},036 d'alumine par litre de vin.

P. A.

Note sur une réaction du sucre de fruits; TH. SELIWANOFF (*D. ch. G.*, t. 20, p. 181). — Lorsqu'on traite rapidement à chaud 2 parties de sucre de canne et 1 partie de résorcine par de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient une coloration rouge, puis un précipité foncé, qui se dissout dans l'al-

cool avec une coloration rouge. Le sucre de fruits et le raffinose donnent lieu à la même réaction.

L'acide lévulique donne, avec le phénol, la réaction observée par Baeyer pour les aldéhydes. Le produit de condensation, dont la solution alcoolique est d'un beau rouge, devient bleu, puis vert, puis gris sale par addition de potasse. L'acide lévulique se combine aussi avec la résorcine, en présence d'acide chlorhydrique fumant.

A. FB.

Sur le raffinose ou mélitose et sa détermination quantitative; R. CREYDT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3115). — Dans cette note préliminaire, l'auteur indique deux méthodes pour le dosage du raffinose, l'une par polarisation et interversion, l'autre par oxydation et détermination de l'acide mucique formé.

Première méthode. — Si l'on représente par A le pouvoir rotatoire de la liqueur sucrée telle quelle, par B son pouvoir rotatoire après interversion, à 20°, et par C la différence entre les deux déterminations, les proportions centésimales de sucre de canne et de raffinose sont représentées respectivement par les formules :

$$Z = \frac{C - 0,493 A}{0,827},$$

$$R = \frac{A - Z}{1,57}.$$

Cette méthode n'est exacte qu'autant qu'il n'y a pas, dans le sucre à essayer, de substances douées de pouvoir rotatoire en dehors des deux sucres dont il vient d'être question.

Deuxième méthode. — On prend un poids déterminé de la matière à essayer (5 grammes environ à l'état sec), on ajoute 60 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,15, et on évapore le tout au bain-marie au tiers du volume primitif; le raffinose est ainsi transformé en acide mucique. On ajoute de l'eau, et un poids déterminé d'acide mucique, qui favorise le dépôt de l'acide mucique formé. On recueille cet acide sur un filtre taré, on le lave convenablement, et on le pèse à l'état sec.

A. FB.

Contribution à l'étude du mélitose (raffinose), de ses réactions et de son dosage en présence du sucre de canne; C. SCHEIBLER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2868). — Le raffinose qui, d'après les recherches de l'auteur (t. 43, p. 552) et celles de Tollens, Ritthausen, etc., est identique avec le mélitose de M. Berthelot, a pour formule $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$.

L'auteur propose de le nommer *mélitriose*, pour rappeler cette identité, le nom de raffinose lui semblant mal choisi, car ce sucre ne se produit pas dans le raffinage, mais existe tout formé dans la betterave et ne se trouve pas dans le sucre de canne (sucre colonial).

Le dosage de l'eau de cristallisation se fait en desséchant ce sucre chauffé à 70-80° dans un courant d'air sec. Une fois sec, il fond à 118-119°.

Ce sucre étant plus soluble que le sucre de canne, se concentre surtout, pendant la fabrication, dans les mélasses; seuls les sucres extraits des mélasses par préparation du dérivé monostronique sont exempts de mélitriose.

Le mélitriose est soluble dans l'alcool méthylique absolu, tandis que le sucre de canne est presque insoluble. 100 centimètres cubes d'alcool méthylique dissolvent 9^{sr},5 de mélitriose sec, et seulement 0^{sr},4 de sucre de canne. De là résulte un procédé simple de séparation et de dosage; voici le principe de cette méthode. On sature de sucre de canne pur de l'alcool méthylique absolu, ce qui se fait en laissant suspendus dans l'alcool méthylique des cristaux de sucre candi. On détermine le pouvoir rotatoire de la solution au moment de l'expérience, et on en agite un volume déterminé avec un poids déterminé du sucre à essayer, préalablement desséché. L'augmentation du pouvoir rotatoire permet de calculer la proportion de mélitriose, pour lequel $[\alpha]_D = +104^\circ$.

A. FB.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la distillation sèche du tétraméthylène-monocarbonate de calcium avec de la chaux; H.-G. COLMAN et W.-H. PERKIN jun. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3110). — Lorsqu'on chauffe au rouge sombre, dans un tube de verre, un mélange de 1 partie de tétraméthylène-monocarbonate de calcium avec 2 parties de chaux éteinte, on obtient des gaz combustibles et une huile brune (25^{sr} d'huile et 5^{sr} de gaz, pour 50^{sr} d'acide).

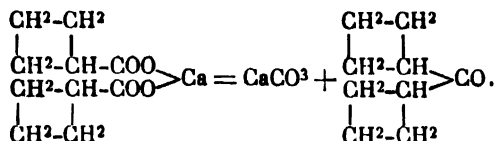
Étude des gaz. — Les deux tiers au moins des gaz sont absorbés lorsqu'on les fait passer (dans un appareil spécial) 6 fois dans une couche de brome de 30 centimètres. La liqueur, encore fortement bromée, traitée par l'hyposulfite de sodium, fournit une huile

presque incolore qu'on extrait au moyen de l'éther, et qui n'est autre que du bromure d'éthylène, bouillant à 131°,5. La formation d'éthylène semble due à la décomposition du tétraméthylène formé tout d'abord.

Les gaz non absorbés par le brome renferment 81 à 85 0/0 d'hydrogène, 8 à 9 0/0 d'oxyde de carbone, et 3 à 4 0/0 de gaz des marais.

Étude de l'huile. — On dissout l'huile dans l'éther, on la sèche sur le chlorure de calcium, et on fractionne après avoir chassé l'éther. La presque totalité passe à 100-250° et se divise en deux portions, 120-150° et 180-220°.

De la deuxième portion on isole une huile bouillant à 204-205°, incolore, douée d'une forte odeur de menthe, qui n'est autre que le *ditétraméthylène-carbonyle* produit suivant l'équation :

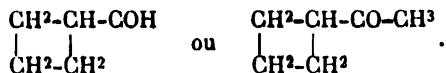


Ce carbonyle se combine avec le bisulfite de sodium ainsi qu'avec la phénylhydrazine.

Avec l'hydroxylamine, il fournit une acétoxime, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{AzO}$. On dissout 1 gramme du carbonyle dans l'alcool étendu, et on laisse en contact pendant huit jours avec un excès d'hydroxylamine; on ajoute de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on enlève l'huile formée par de l'éther. C'est un corps incolore et sirupeux.

Le brome agit sur le ditétraméthylène-carbonyle en dégageant de l'acide bromhydrique. Ce corps est isomérique avec la phorone, l'isophorone, la camphophorone et la diallylacétone; sa constitution est analogue à celle de la benzophénone.

De la portion bouillant à 120-150°, on isole une huile bouillant à 136-137°, qui répond à l'une des deux formules



La seconde semble plus probable. On aurait donc affaire à de l'acétyltétraméthylène. Ce corps se combine avec la phénylhydrazine, l'hydroxylamine, le bisulfite de sodium. La potasse alcoolique n'agit pas sur lui.

Le corps qu'on obtient au moyen de l'acide acétyltétraméthylène-carbonique et que l'un des auteurs a décrit sous le nom d'acétyltétraméthylène (t. 42, p. 26) serait l'anhydride interne de l'alcool acétylbutylique.

A. FB.

Action du chlorure de phosphore sur l'acétone-dicarbonat d'éthyle; B.-S. BURTON et H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 145). — *Acide β -chloroglutaconique* $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$. — On chauffe au bain-marie 50 grammes d'acétone-dicarbonat d'éthyle pur avec 160 grammes de perchlorure de phosphore. Lorsqu'on verse le produit de la réaction dans l'eau, il se sépare une huile lourde, colorée, qu'on enlève au moyen de l'éther. On lave à l'eau, et après distillation de l'éther, il reste le β -chloroglutaconat d'éthyle, qu'on saponifie en le faisant bouillir pendant trois heures avec 20 à 25 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. On sépare les résines, et on évapore à un petit volume. En lavant la masse cristalline obtenue à la benzine, et traitant sa solution étherée au noir animal, on obtient des cristaux blancs, fusibles à 129° , se décomposant vers 170° .

Ce corps résulte probablement du composé



par perte d'acide chlorhydrique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, moins soluble dans le chloroforme, qui le laisse déposer en groupes de longues aiguilles; il est peu soluble dans la benzine froide. Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide *glutaconique* de Conrad et Guthzeit; avec l'amalgame de sodium, il donne l'acide glutarique, $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$.

Acide glutinique $\text{CO}^2\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$. — On verse goutte à goutte une solution alcoolique de 5 grammes d'acide chloroglutaconique dans de la potasse alcoolique à 50/0, chauffée à $50-60^\circ$. Au bout de quelque temps, on recueille par filtration le précipité de chlorure de potassium et de glutinate de potassium formé, on le lave à l'alcool, on le sèche, on le décompose par l'acide sulfurique étendu, et on épuise la liqueur par l'éther. On obtient une masse qu'on lave à la benzine chaude et qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et de chloroforme.

L'acide glutinique est très soluble dans l'eau, qui le laisse déposer sous la forme de fines aiguilles, qui fondent à $145-146^\circ$ en se décomposant. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme et la benzine. Il se décompose par ébullition de sa solution aqueuse, ainsi que de son sel de potassium. Le brome

et l'iodure de potassium iodé donnent des produits d'addition cristallins. Les auteurs ont étudié les sels de plomb, de baryum, de potassium, d'argent, de cuivre.

A. FB.

Sur quelques dérivés des acides érucique et brassidique; C.-L. REIMER et W. WILL (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3320). — *Préparation de l'acide érucique.* — On saponifie l'huile de colza par la potasse alcoolique, on chasse l'alcool, on sépare les acides gras au moyen de l'acide sulfurique. On les dissout dans trois fois leur poids d'alcool à 95° et on refroidit la solution à 0°; l'acide érucique se dépose en beaux cristaux qu'on presse dans des doubles de toile, qu'on dissout dans l'alcool et qu'on fait cristalliser à 0°. L'acide ainsi obtenu, $C^{22}H^{42}O^2$, fond à 34°.

Préparation de l'acide brassidique. — On chauffe l'acide érucique avec de l'acide azotique étendu, jusqu'à son point de fusion, et on ajoute de l'azotite de sodium. L'acide brassidique ainsi obtenu, $C^{22}H^{42}O^2$, fond à 60°; on peut le purifier par cristallisation dans l'alcool, qui le dissout très difficilement à la température ordinaire.

Tribrassidine. — On mélange 100 parties d'huile de colza avec 5 parties d'acide azotique de densité 1,2, et on ajoute 1 partie d'azotite de sodium. On abandonne la masse à elle-même pendant 24 heures, en l'agitant de temps à autre. L'huile se prend en une masse cristalline qu'on lave à l'eau chaude; puis on la dissout dans l'éther et on la refroidit à 0°. On obtient de petits cristaux qu'on purifie en les dissolvant dans l'éther et en les précipitant par l'alcool. Ils fondent à 47°; mais si on les chauffe au-dessus de leur point de fusion, ils fondent ensuite à 36°. La tribrassidine est insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique.

Diérucine $C^3H^5(OH)(C^{22}H^{41}O^2)^2$. — Ce glycéride existe tout formé dans l'huile de colza; c'est le premier exemple d'un semblable glycéride naturel. Lorsque les tonneaux d'huile ont été abandonnés au repos pendant longtemps, il se dépose au fond une masse jaunâtre, que les fabricants d'huile appellent *stéarine*, graisse fusible à 47°. Si à la solution éthérée de cette masse on ajoute peu à peu de l'alcool, on obtient des cristaux incolores, soyeux, très solubles dans l'éther et la ligroïne, assez solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'alcool froid.

Dibrassidine. — On obtient ce corps en traitant la diérucine par l'acide azotique et l'azotite de sodium. Il est moins soluble dans l'éther que la tribrassidine, et fond à 65°.

Éthers éthyliques. — On les obtient en traitant les acides érucique et brassidique en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique gazeux. Ils se séparent à l'état d'huiles surnageant l'alcool, et on les purifie en lavant leurs solutions éthérées à l'eau de baryte et en les distillant.

L'érucate d'éthyle $C^{22}H^{41}O^2(C^2H^5)$ est une huile incolore, inodore, bouillant sans décomposition au-dessus de 360° . Lorsqu'on le laisse pendant plusieurs jours en contact avec de l'acide azotique et de l'azotite de potassium, il se transforme en *brassidate d'éthyle*, corps que l'on obtient plus facilement en partant de l'acide brassidique. Il cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à $29-30^\circ$; il bout sans se décomposer au-dessus de 360° .

Anhydrides $C^{44}H^{82}O^3$. — L'acide érucique, chauffé au bain-marie avec le trichlorure de phosphore, fournit un liquide incolore, dans lequel l'addition d'alcool sépare une huile très peu soluble dans l'alcool bouillant, qui la transforme à la longue en acide érucique. Cet anhydride, très soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, se solidifie dans un mélange réfrigérant.

L'anhydride brassidique présente des propriétés analogues; il fond à $28-29^\circ$.

Amides. — On les obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans la solution éthérée refroidie des anhydrides. La masse cristalline obtenue avec l'acide érucique fournit, par cristallisation dans l'alcool, des aiguilles incolores fusibles à 84° , répondant à la formule $C^{22}H^{41}O(AzH^3)$, très solubles dans l'éther et la benzine, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

L'amide brassidique, obtenue de même, est un peu moins soluble, et fond à 90° .

Anilides. — On les obtient en faisant bouillir les anhydrides ou les acides avec l'aniline. L'*anilide érucique* fond à 55° ; l'*anilide brassidique* à 78° . Ces corps sont peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther et la benzine.

Les auteurs pensent avoir aussi obtenu les nitriles en distillant les amides avec l'anhydride phosphorique. La distillation sèche des sels de calcium des deux acides fournit des acétones différentes.

A. FB.

Note préliminaire; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 282). L'auteur a signalé la formation d'une lactone, $C^7H^{12}O^7$, de l'acide arabinose-carbonique (t. 47, p. 410); il admet actuellement la formule $C^6H^{10}O^6$; de plus l'analyse du dérivé phénylhydraziné de l'arabinose, fusible à 158° , donnant des nombres qui se rappro-

chent de la formule $C^{17}H^{20}O^3Az^4$, il est probable que l'arabinose ne contient que 5 atomes de carbone.

A. FB.

Action des diamines aromatiques sur les sucres ;
P. GRIESS et G. HARROW (*Note préliminaire*), (*D. ch. G.*, t. 20, p. 281). — De même que la phénylhydrazine, les diamidobenzines isomériques, et même leurs acides carbonés, ont la propriété de se combiner avec certains sucres en formant des corps stables et bien définis. Ce fait est surtout remarquable pour les orthodiamines. Ainsi, lorsqu'on mélange 2 parties de glucose avec 1 partie d'o.-phénylènediamine en solution aqueuse concentrée, qu'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et qu'on abandonne le tout pendant huit jours à une température douce, on obtient une combinaison faiblement basique, soluble dans l'eau chaude et l'alcool, qui cristallise en belles aiguilles d'une saveur amère, réduisant la liqueur de Fehling.

Si l'on remplace l'o.-phénylènediamine par l'acide γ -diamidobenzoïque, $C^6H^3.CO^2H_{(1)}.AzH^2_{(2)}.AzH^2_{(3)}$, on obtient une combinaison qui a les caractères d'un acide amidé, et qui cristallise dans l'eau bouillante en lamelles blanches, ne réduisant pas la liqueur de Fehling.

Le maltose fournit des produits analogues.

A. FB.

Action des acides étendus sur les sucres de raisin et de fruits ; **M. CONRAD et M. GUTHZEIT** (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2569). — En faisant agir l'acide sulfurique étendu (de 3,5 à 7 0/0) sur le sucre de canne, on obtient en moyenne, après dix-sept heures d'ébullition, les quantités suivantes de produits divers :

	Produits humiques.	Dextrose non transformé.	Acide acétopropionique.	Acide formique.
Dextrose (52 ^{gr} , 6).....	0,83	43,70	2,78	1,21
Lévéulose (52 ^{gr} , 6).....	13,78	"	16,78	6,46
Sucre de canne (100 ^{gr}).....	14,61	43,70	19,56	7,67

Avec l'acide chlorhydrique étendu (de 9 à 10 0/0), on a les produits suivants :

	Produits humiques.	Dextrose non transformé.	Acide acétopropionique.	Acide formique.
Dextrose (52 ^{gr} , 6).....	4,76	14,52	15,53	6,51
Lévéulose (52 ^{gr} , 6).....	10,65	"	16,28	8,78
Sucre de canne (100 ^{gr}).....	15,41	14,51	34,81	15,29

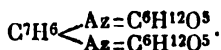
On voit que les produits humiques, formés surtout d'acide lévulique, sont surtout dans l'action de l'acide sulfurique, fournis presque exclusivement par le lévulose.

A. FB.

Sur une combinaison de la crésylèneorthodiamine et du sucre de raisin ; O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 495). — On dissout le métaparadiamidotoluène dans l'alcool et on y ajoute le sucre de lait dans la proportion de deux molécules pour une molécule de diamine. On chauffe le tout dans une capsule au bain-marie. Il se forme ainsi un produit de condensation solide et blanc. On le fait recristalliser dans l'alcool pour l'avoir pur et on a un rendement presque quantitatif.

Il cristallise en fines aiguilles blanches d'un éclat soyeux. Chauffées à 100°, elles brunissent et fondent vers 160° avec un dégagement gazeux. L'analyse montre que le corps est formé par condensation d'une molécule de diamine et de deux de sucre de raisin avec départ de deux molécules d'eau.

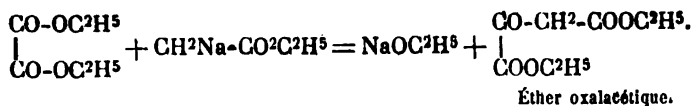
La combinaison est soluble dans l'eau, assez peu dans l'alcool et l'éther. En solution aqueuse, elle donne, avec le chlorure ferrique, une coloration rouge. Sa constitution est :



D'autres orthodiamines aromatiques s'unissent aussi facilement que l'orthocrésylènediamine au sucre de raisin. Mais, malgré cela, on n'a pu obtenir avec le sucre de lait et le diamidotoluène aucun produit cristallisé.

L. B.

Combinaison des différents éthers à l'aide du sodium ; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 589). — *Éther oxalique* et *éther acétique*. — Si on fait réagir une molécule d'éther acétique sur une molécule d'éther oxalique en présence d'un atome de sodium (il est préférable de doubler la quantité de sodium), on obtient l'éther sodacétique. On suppose qu'il se forme de l'éther sodacétique qui réagirait sur l'éther oxalique :



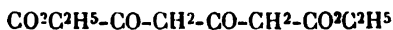
Si, au contraire, on emploie deux molécules d'éther acétique, on obtient un produit différent.

On dissout 10 grammes d'éther oxalique dans 40 grammes

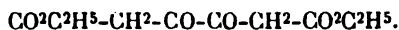
d'éther sec, on y ajoute 6^{gr},3 de sodium, et à ce mélange on ajoute goutte à goutte 12 à 14 grammes d'éther acétique. Le liquide se colore. On porte le mélange quelque temps au bain-marie, où on le laisse jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On laisse refroidir et on épuise par l'eau. Le liquide d'épuisement est acidifié; il se dépose un corps cristallin qu'on fait recristalliser dans l'alcool et qui fond à 76-77°. Sa composition répond à la formule $C^{10}H^{14}O^6$.

Sa solution alcoolique donne, avec le chlorure ferrique, une coloration rouge; il est soluble dans l'éther et le chloroforme, assez dans l'alcool chaud, peu dans l'alcool froid. Ses propriétés le rapprochent de l'éther *kétipinique* obtenu par Fittig et Daimler par l'action du zinc sur l'éther oxalique et l'éther monochloracétique.

Sa synthèse conduit à deux formules possibles entre lesquelles hésite l'auteur :

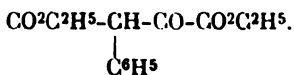


et



Éther oxalique et éther phénylacétique. — Beaucoup d'autres éthers agissent sur l'éther oxalique en présence du sodium à la manière de l'éther acétique; entre autres, l'éther phénylacétique conduit à la synthèse de l'acide phénylpyruvique.

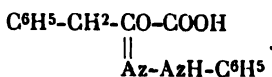
On fait une solution de 10 grammes d'éther oxalique dans 40 grammes d'éther sec, on y ajoute 3^{gr},2 de sodium et on verse goutte à goutte dans le mélange 12 grammes d'éther phénylacétique. La réaction se fait comme la précédente; on obtient une combinaison qui est sans doute l'éther phényloxalacétique



Cet éther, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, se double en alcool, acide carbonique et acide phénylpyruvique.

Ce dernier acide a pour constitution $C^6H^5-CH^2-CO-COOH$, il fond à 153° avec un léger dégagement de gaz; il est faiblement soluble dans l'éther et l'alcool, passablement dans le chloroforme chaud, difficilement dans ce liquide froid, très peu soluble dans l'eau chaude, tout à fait insoluble dans l'eau froide et la ligroïne.

On a préparé un dérivé phénylhydrazinique



On a traité pour cela une solution alcoolique par une solution

de la quantité calculée de chlorhydrate de phénylhydrazine. Ce produit fond à 160-161° sans décomposition sensible. Il est insoluble dans l'eau et la ligroïne ; au contraire, assez soluble dans l'alcool ; il cristallise dans la benzine, le chloroforme et l'alcool étendu. Il est sans doute identique au dérivé phénylhydrazinique de l'acide phénylglycidique de Plöchl, dont l'existence était mise en doute par Erlenmeyer junior.

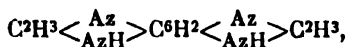
Éther phtalique et éther acétique. — L'éther phtalique n'agit pas seul à 100° sur le sodium, mais en présence d'éther acétique il entre en réaction. On obtient une combinaison de formule brute $C^9H^6O^2$. C'est un acide qui fond à 130-132°. Ses sels sont très fortement colorés en jaune. Il donne avec l'acide nitreux un dérivé nitrosé jaune, avec la phénylhydrazine un composé caractéristique, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther ; ce dérivé fond à 162-163° sans décomposition.

Quand on fait bouillir cet acide assez longtemps avec de l'eau, il se transforme en un nouvel acide presque complètement insoluble dans tous les dissolvants. On le purifie par ébullition avec l'acide acétique cristallisable. Il fond à 206-208° en se décomposant.



L. BV.

Tétramidebenzine et ses dérivés ; R. NIETZKI et E. HAGENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 328). — Il est à remarquer que l'on n'a pu jusqu'ici préparer de dérivé tétramidé de la benzine, quoique l'on puisse théoriquement y arriver par réduction de corps tels que la trinitraniline ou les dinitrophénylènediamines. Cette base s'obtient, d'après Biedermann et Ledoux (*D. ch. G.*, t. 7, p. 1532), en traitant la diacétyl-p-phénylènediamine par l'acide azotique ($D=1,53$). Il se produit un dérivé dinitré que l'on chauffe en tubes scellés avec de l'ammoniaque alcoolique. Ce procédé étant peu pratique, les auteurs ont essayé de traiter le dérivé diacétylé par l'acide sulfurique étendu, puis par l'acide chlorhydrique concentré : le résultat est aussi mauvais dans un cas que dans l'autre. Mais en réduisant directement le même dérivé diacétylé par un mélange de chlorure stanneux, d'étain et d'acide chlorhydrique, on obtient une base intéressante : la diéthényltétramido-benzine



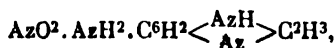
que l'on ne peut isoler à l'état anhydre. Elle cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 210°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ces aiguilles contiennent $C^{10}H^{10}Az^4 + H^2O$.

Le chloroplatinate, en longues aiguilles jaune d'or, a pour formule $C^{10}H^{10}Az^4(HCl) \cdot PtCl^4 + H^2O$, après dessiccation à 130° .

De tous les sels, le picrate seul est anhydre.

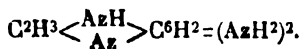
La base résiste à l'action de l'acide chlorhydrique à 300° , et n'est pas détruite par l'acide sulfurique concentré et bouillant. L'acide chromique étendu, l'acide azotique ($D=1,48$) ne l'oxydant pas. Mais si on laisse pendant 12 heures environ le sulfate en contact, à la température ordinaire, avec l'acide azotique fumant ($D=1,52$) on obtient, après neutralisation par l'ammoniaque, un nouveau corps fusible à 276° , cristallisant en aiguilles orangées, et répondant à la formule $C^{10}H^9Az^4(AzO^2) + 0,5H^2O$; c'est une base donnant des sels bien cristallisés, généralement colorés en jaune.

Voyant que l'on ne pouvait arriver à la tétramidobenzine en partant de la dinitro-p-phénylènediamine de Biedermann et Ledoux, corps dont la composition n'était basée que sur un dosage de platine (dans le chloroplatinate), les auteurs en ont repris l'étude et concluent de leurs recherches que lorsque l'on traite par l'ammoniaque alcoolique le dérivé dinitroacétylé de la p-phénylènediamine, on n'obtient pas la dinitro-p-phénylènediamine, mais bien une éthénylnitrotriamidobenzine



qui présente d'ailleurs tous les caractères assignés par Biedermann et Ledoux à leur dinitro-p-phénylènediamine.

Cette base, réduite par le chlorure stanneux, donne le chlorhydrate de la monoéthényltétramidobenzine



La base libre ne peut s'isoler, tant elle est oxydable. Les chlorures de fer ou de platine la colorent en brun.

La tétramidobenzine $C^6H^2(AzH^2)^4_{(1.2.4.5)}$ peut se préparer en passant par la dinitrodiacétyl-m-phénylènediamine.

Ce composé s'obtient en traitant par 6 parties d'acide nitrique ($D=1,533$ à 15°) le dérivé diacétylé de la m-phénylènediamine. Il faut avoir soin de refroidir énergiquement. Après des cristallisations répétées dans l'acide acétique cristallisable, ce corps se présente sous forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 228° .

Réduit directement par le chlorure stanneux, il donne une diéthényltétramidobenzine absolument différente de celle que donne la dinitrodiacétyl-p-phénylènediamine.

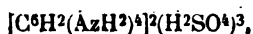
Elle fond à très haute température; tous ses sels sont anhydres après dessiccation à 120°.

La dinitro-m.-phénylènediamine s'obtient sous forme de flocons jaune d'or, fusibles vers 300°, en saponifiant son dérivé diacétylé par un mélange de deux volumes d'acide sulfurique et 1 volume d'eau à la température du bain-marie.

On la met en présence d'une dissolution acide de chlorure stanneux contenant encore de l'étain non attaqué. Elle entre en dissolution; mais en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique, on observe la formation de petits cristaux prismatiques que l'on purifie par dissolution dans l'eau et précipitation par HCl.

Séchés à 100°, ces prismes ont pour formule $C^6H^2(AzH^2HCl)^4$; ils sont très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique étendu les transforme en



et ce sulfate, repris par l'eau bouillante, devient



La base libre ne peut s'isoler, car elle s'oxyde rapidement à l'air.

Le chlorhydrate, traité par le chlorure de fer, donne un précipité brun cristallin renfermant $C^6H^2(AzH^2)^2(HCl)^2$. Les agents de réduction le retransforment en tétramidobenzine. L'acide azotique concentré attaque le chlorhydrate de tétramido-diimidobenzine et donne le dinitrate de diamidodiimidobenzine



CH. G.

Sur les acides toluène-disulfoniques; P. KILASON (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2887). — L'acide sulfurique, en agissant sur l'acide toluène-m.-sulfonique ne fournit qu'un seul acide disulfonique, l'acide α -toluène-disulfonique (t. 86, p. 460).

L'acide toluène-m.-sulfonique, traité de même, fournit deux acides disulfoniques, dont l'un est identique avec celui de Limpricht (*Bull.*, t. 40, p. 15) et diffère de l'acide β , déjà obtenu par Hakaussou (t. 20, p. 393).

Acide toluène-m.-sulfonique. — Pour préparer cet acide, on chauffe la p.-toluidine pendant vingt minutes à 180° avec le double de son poids d'acide sulfurique. On obtient par le refroidissement de l'acide p.-toluidine-m.-sulfonique, mélangé d'acide ortho, dont on le sépare par cristallisation; cette séparation n'a pas besoin

d'être parfaite. On transforme l'acide en dérivé diazoïque, et on fait bouillir avec de l'alcool absolu. On obtient ainsi l'*acide toluène-m.-sulfonique*, qu'on purifie en le transformant en son sel de plomb.

La sulfamide correspondant à cet acide se dépose bien, lorsqu'on évapore la solution aqueuse, sous la forme d'une huile jaunâtre, ayant les propriétés décrites par de Pechmann; mais si on purifie la solution alcoolique par traitement au noir animal, on obtient, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, de belles lames et des octaèdres monocliniques, fusibles à 108°.

Le sel de baryum de l'acide toluène-m.-sulfonique ainsi obtenu est chauffé pendant 3 ou 4 heures à 180° avec deux fois et demie son poids d'acide sulfurique fumant. Le mélange d'acides obtenus est transformé en chlorures, et ceux-ci, purifiés par cristallisation dans le sulfure de carbone, sont transformés en sels de baryum; on a ainsi deux sels de baryum différents.

Premier acide toluène-disulfonique. — La solution des sels de baryum, évaporée au bain-marie, fournit des pellicules superficielles d'un sel, qui retombe peu à peu au fond, et qui, purifié par cristallisations successives, répond à la formule $C^7H^6S^2O^6Ba + H^2O$; 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 3,9 parties.

Le sel de potassium $C^7H^6S^2O^6K^2 + H^2O$, assez soluble, cristallise en prismes réunis en masses sphériques. Le *chlorure* est peu soluble dans l'éther, très soluble dans le sulfure de carbone, et cristallise en prismes microscopiques, fusibles à 224°.

Cet acide, sauf quelques variations insignifiantes, présente donc toutes les propriétés de l'acide β -disulfonique décrit par Hakaussou (*loc. cit.*).

Deuxième acide toluène-disulfonique. — Le sel de baryum de ce deuxième acide se trouve dans les eaux-mères dont on a séparé le sel de l'acide précédent; il est facile à purifier, car il est très soluble dans l'eau chaude, et cristallise bien en prismes contenant $3,5H^2O$. Le *chlorure* fond à 95°, l'*amide* à 214°. C'est bien là l'acide décrit par Limpricht (*loc. cit.*), et que cet auteur identifie à tort avec l'acide β -disulfonique de Hakaussou.

Aucun de ces deux acides n'est identique avec l'acide obtenu par Senhofer (*Ann. Chem. Pharm.*, t. 164, p. 129) en sulfonant le toluène. Suivant l'auteur, cet acide serait identique avec l'acide α -toluène-disulfonique.

A. FB.

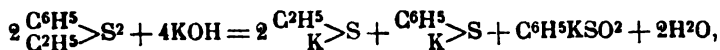
Sur la constitution de l'acide nitranilique;
R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2727). — En traitant l'acide dioxyquinonotéréphtalique par l'acide azotique, Hantzsch (t. 47,

p. 135) a obtenu de l'acide nitrannique, qui doit dès lors être considéré comme une paradinitrodioxyquinone. L'auteur arrive par une autre voie à la même conclusion. Lorsqu'on distille sur de la poudre de zinc le chlorhydrate de diamidotétroxybenzine, on obtient en petite quantité de la paraphénylènediamine. Cette diamidotétroxybenzine n'est pas une orthodiamine, car elle ne donne pas lieu à la réaction de Hinsberg avec la phénanthrène-quinone, et ne fournit pas de précipité de couleur foncée avec le croconate de potassium comme les orthodiamines. La constitution méta étant peu probable, on doit admettre qu'on a affaire à un dérivé para, ce que confirme la formation de paraphénylènediamine. A. FB.

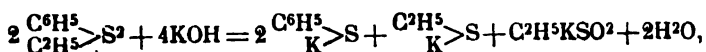
Action de la potasse sur les disulfures alcooliques mixtes; R. OTTO et A. RÖSSING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 189). — Lorsque l'on fait réagir la potasse sur un disulfure, on a la réaction



En employant un disulfure mixte, contenant deux radicaux R et R' ($R = C^2H^5$, $R' = C^6H^5$), il était intéressant de voir si l'on avait



ou bien



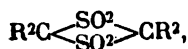
ou enfin si les deux réactions se passaient simultanément.

C'est ce dernier cas qui se présente.

Une dissolution très étendue de disulfure (5^{gr}) dans l'alcool (1^{lit}) est traitée au réfrigérant ascendant par la potasse alcoolique ajoutée peu à peu. On distille l'alcool; le résidu acidulé par l'acide sulfurique est épuisé par l'éther. On évapore ce solvant. On reprend par l'eau et on sature par le carbonate de zinc. La solution des sels de zinc, convenablement concentrée, laisse déposer de l'éthylsulfinate de zinc; les eaux-mères renferment du benzinesulfinate plus soluble.

CH. C.

Sur un dérivé de la diméthylène-disulfone; W. AUTENRIETH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 373). — On ne connaît pas encore de disulfone répondant à la formule



mais il était à prévoir que l'on pourrait obtenir le type de cette série de corps par oxydation de la disulfacétone



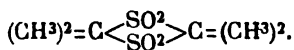
C'est ce que l'expérience a prouvé.

Cette acétone se prépare en chauffant en tubes scellés, pendant six à huit heures, à une température de 120-130°, un mélange de 50 grammes d'acétone pure et de 50 grammes de trisulfure de phosphore.

Le produit brut, distillé dans un courant de vapeur d'eau, séché, puis rectifié, passe vers 180-190°.

Avec les poids indiqués plus haut, on n'obtient que de 6 à 8 grammes de disulfacétone. Le rendement est donc peu satisfaisant. Ce composé s'unit directement à l'iodure de méthyle : la combinaison est en beaux cristaux incolores.

L'oxydation de la disulfacétone se fait, à froid, par le permanganate de potassium en solution à 5 0/0. Elle est complète au bout de quelques heures, si l'on a soin d'ajouter de temps en temps quelques gouttes d'acide acétique ou sulfurique. En agitant avec de l'éther, puis évaporant, on obtient une masse blanche qui, reprise par l'alcool bouillant, se dépose par refroidissement en petites aiguilles. Ces aiguilles constituent le corps cherché $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$.



Cette tétraméthyldiméthylènedisulfone est insoluble dans l'eau froide et l'éther de pétrole ; peu soluble dans l'eau bouillante, elle se dissout dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Elle fond à 220-225° en se décomposant. Les acides concentrés, les alcalis et le brome la dissolvent sans altération ; une addition d'eau la précipite de ses solutions acides. CH. C.

Combinaison des aldéhydes et des acétones avec les mercaptans bivalents, polysulfures; H. FASBENDER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 460). — Baumann et les auteurs qui se sont occupés de l'action des mercaptans sur les aldéhydes et les acétones ont laissé de côté les mercaptans bivalents ; les expériences suivantes comblent cette lacune.

La meilleure manière de préparer le mercaptan éthylénique $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$ consiste à saturer d'hydrogène sulfuré une solution de 75 grammes de potasse caustique dans 300 à 400 centimètres cubes d'alcool. On y fait tomber ensuite 100 grammes de bromure

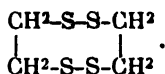
d'éthylène dissous dans 160 centimètres cubes d'alcool. La réaction est d'abord des plus violentes, mais, pour la terminer, il est bon d'élever légèrement la température. On distille dans un courant de vapeur d'eau, et l'on fait digérer le produit distillé sur de l'hydrate de plomb récemment préparé. Le précipité formé, soigneusement lavé, est décomposé par l'acide sulfurique étendu. On traite de nouveau par la vapeur d'eau; le mercaptan distillé est séparé de l'eau condensée, séché sur le chlorure de calcium, et finalement rectifié. Il se combine facilement avec l'acide pyruvique et les aldéhydes.

Ainsi, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange, à molécules égales, d'aldéhyde benzoïque et de mercaptan éthylénique, on obtient le disulfure de benzylidène-éthylène, fusible à 29°.

En soumettant au même traitement un mélange bien refroidi d'acide pyruvique et de mercaptan éthylénique, on obtient un acide parfaitement cristallisé, mais peu stable, car il se convertit spontanément en produit sirupeux.

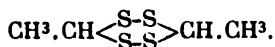
Le disulfure de benzylidène-éthylène, traité par une solution chloroformique de brome, semble donner d'abord un produit d'addition, puis on voit se dégager des vapeurs d'acide bromhydrique, en même temps que se dépose un corps bromé légèrement jaunâtre.

Ce précipité, traité par le chloroforme bouillant, perd tout son brome à l'état de combinaison soluble dans le chloroforme, et constitue alors le tétrasulfure diéthylénique.



Ce corps n'est pas volatil; il se carbonise dès 152-154°; il est insoluble dans tous les solvants, sauf l'acide sulfurique froid. La potasse et l'amalgame de sodium ne l'altèrent pas.

La stabilité de ce tétrasulfure rendait intéressante l'étude de son isomère, le tétrasulfure diéthylidénique



En traitant une solution étendue et fortement acide de chlorhydrate de thialdine par l'iode dissous dans l'iodure de potassium, il se précipite une résine blanche contenant toujours de l'iode dont il est facile de se débarrasser par dissolutions répétées dans le chloroforme, et traitements à l'acide sulfureux. La solution chloro-

formique laisse déposer, par addition d'éther, un corps amorphe et floconneux, que l'auteur suppose être le tétrasulfure diéthylidénique.

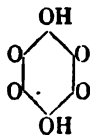
Les analyses ont donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^8S^4$.
C.....	24,8	26,09
H.....	4,28	4,35
S.....	68,8	69,56

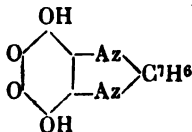
CH. C.

Quinones secondaires et tertiaires; R. NIETZKI
et **Fr. KEHRMANN** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 322). — Nietzki et Benckiser (*Bull.*, t. 45, p. 669 et 1833) ont décrit sous le nom de triquinoyl un corps répondant à la formule $C^6H^{10}O^{14}$ que l'on doit considérer comme une quinone tertiaire de la série aromatique. Ce corps se transformant par réduction en acide rhodizonique $C^6H^2O^8$ (dioxyquinone secondaire de la benzine), puis en hexaoxybenzine $C^6H^2O^6$, doit probablement s'écrire $C^6O^6 + 8H^2O$, de même que l'acide leuconique $C^5H^{10}O^{10}$ est selon toute probabilité $C^5O^5 + 5H^2O$.

Il est impossible de vérifier ces prévisions en s'adressant directement au triquinoyl à cause de l'instabilité de ce corps, mais on peut soumettre à l'expérience l'acide rhodizonique [dioxidyquinoyl $C^6(OH)^2O^4$] que les auteurs représentent par le schéma

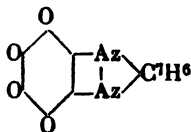


En dissolvant le rhodizonate de sodium dans l'acide chlorhydrique étendu et ajoutant un sel d'o.-toluylènediamine, on obtient un précipité gélatineux soluble dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles répondant à la formule $C^{13}H^8Az^2O^4$, 2 atomes d'oxygène ont été remplacés par le résidu $\begin{matrix} Az \\ \diagup \\ Az \end{matrix} > C^7H^6$.

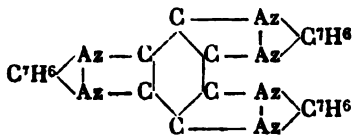


Traité au réfrigérant ascendant par l'acide azotique ordinaire, ce composé s'oxyde en donnant un produit presque insoluble dans

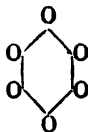
l'eau froide, l'alcool et l'éther, mais se dissolvant bien dans l'acide acétique cristallisable. Une addition d'eau le précipite sous forme cristalline. Séché à 100° il répond à la formule $C^{13}H^6Az^2O^2 + 2H^2O$ et doit s'écrire :



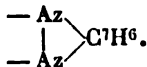
Or, si l'on traite ce corps en solution aqueuse bouillante par un sel d'orthotoluyène-diamine, on obtient des flocons bruns dont la purification, des plus pénibles, exige une grande quantité de matière. On finit par obtenir de petites aiguilles jaune de soufre contenant $C^{27}H^{18}Az^6$ et ayant pour constitution



Ce qui démontre l'existence du triquinoylé anhydre C^6O^6 ou



car le corps précédent s'en dérive en remplaçant trois fois deux atomes d'oxygène par trois fois le résidu



Ce composé s'unit directement au chloroforme, molécule à molécule. Il présente les propriétés d'une base faible soluble dans les acides concentrés. L'eau le précipite de ces solutions. Il fond à haute température ; son chloroplatinate n'a pas de composition constante. Le chlorure stanneux le transforme en produit de réduction répondant à la formule $C^{27}H^{22}Az^6$.

En présence des acides minéraux, l'acide rhodizonique ne réagit donc que sur une seule molécule d'o.-toluylènediamine ; il n'en est pas de même lorsque l'on opère soit en solution neutre, soit en solution faiblement acidulée par l'acide acétique.

En dissolvant du rhodizonate de sodium dans l'eau et y ajoutant

un excès d'acétate de sodium et d'un sel d'o-toluylènediamine, on voit se séparer au bout de quelque temps un précipité gris verdâtre, que l'on ne peut faire cristalliser, mais qui donne par oxydation la triazine $C^{27}H^{13}Az^6$ déjà décrite. Dans ce cas, 3 molécules d'orthotoluylènediamine ont donc réagi sur une seule d'acide rhodizonique.

Les corps étudiés dans cette communication peuvent se désigner sous les noms suivants :

Benzotritolazine.....	$C^6(Az^2C^7H^6)^3 = C^{27}H^{13}Az^6$
Dioxyquinonotolozine.....	$(OH)^2O^2C^6Az^2C^7H^6 = C^{13}H^8Az^2O^4$
Diquinoyltolazine ou mieux diquinoyl- benzotolazine.....	$O^4C^6Az^2C^7H^6 = C^{13}H^6Az^2O^4$

CH. G.

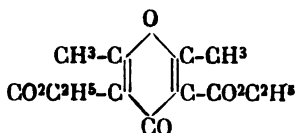
Modification apportée à la méthode de préparation des bases pyridiques; E. DÜRKOPF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 444). — L'auteur chauffe l'aldéhyde-ammoniaque avec l'aldéhyde. Il a obtenu ainsi très facilement de la collidine pure. Il se propose de faire réagir l'aldéhyde-ammoniaque sur les différents aldéhydes, en particulier sur celles de la série aromatique.

Il a obtenu avec l'acétone un composé qu'il croit être un hydrure d'une base pyridique.

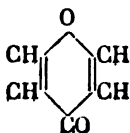
L. BV.

Contribution à l'histoire de l'éther diméthylpyronedicarbonique; M. CONRAD et M. GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 151). — Par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'éther cuproacétylacétique, a pris naissance un acide bibasique autrefois présenté par les auteurs sous le nom d'acide déhydrocarbonyldiacétylacétique ou carboxyldéhydracétique (*Bull.*, t. 47, p. 73).

La formule de constitution



en fait un dérivé du corps

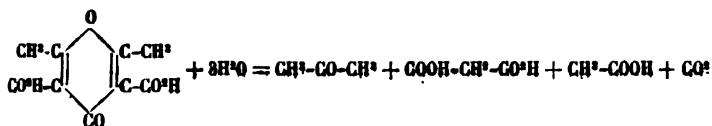


que Lieben et Haitinger ont appelé *pyrone*; c'est donc l'éther 2,6-diméthyl-3,5-pyronedicarbonique.

Cet éther fond à 80°, est soluble dans l'acide acétique cristallisable, les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés, dans la benzine, l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Sa solution aqueuse, qui ne contient à 20° que 0,8 0/0, est neutre à froid et devient acide par l'ébullition.

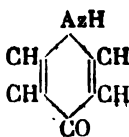
Sa solution alcoolique, additionnée d'une lessive de potasse, prend une coloration jaune, qui disparaît quand on chauffe.

Chauffé au réfrigérant ascendant avec de l'eau de baryte pendant quelques heures, il se décompose en acide carbonique, acide acétique, acide malonique et acétone, d'après l'équation :



Action de l'ammoniaque et des amines primaires sur l'éther diméthylpyronedicarbonique ;
M. CONRAD et M. GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 154).

— En mêlant une solution alcoolique d'éther diméthylpyronedicarbonique avec un excès d'ammoniaque concentrée, il se dépose, après évaporation de l'alcool et refroidissement, des cristaux de lutidonedicarbonate d'éthyle. On le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il y a eu transformation d'O en AzH; on appelle *pyridone* le corps



et *lutidone* son dérivé diméthylé.

Cet éther fond à 221° sans décomposition.

Il est très peu soluble dans l'eau, l'éther, la benzine et l'alcool froid; au contraire, très soluble dans l'alcool bouillant, le chloroforme, l'acide acétique cristallisable et HCl concentré. Il donne un chloroplatinate orange qui fond à 190°.

En le faisant chauffer plusieurs heures avec un excès d'anhydride acétique à 140-150° en tubes, on obtient le dérivé acétylé, où AzH est remplacé par Az-CO-CH³.

Acide lutidonedicarbonique. — On l'obtient en saponifiant l'éther par la potasse et précipitant l'acide par HCl. Il n'est pas soluble

dans l'eau froide et peu dans l'eau bouillante, assez peu dans l'alcool et l'éther, très soluble dans HCl et SO_4H^2 concentrés.

Il fond à 207° en dégageant de l'acide carbonique. La solution aqueuse de son sel ammoniacal donne, avec le chlorure de baryum, celui de calcium et le nitrate d'argent, des précipités solubles dans l'eau bouillante; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc insoluble; avec le sulfate de cuivre, un précipité bleu. Les sulfates de zinc, de magnésium, de nickel et de cobalt ne donnent rien. Le chlorure ferrique et le sulfate ferreux donnent une coloration jaune clair au lieu de la coloration rose indiquée par Skraup comme caractéristique de tous les acides α -pyridinecarboniques.

Lutidone. — On chauffe l'acide lutidonedicarbonique au bain d'acide sulfurique vers $270-290^\circ$, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On fait cristalliser plusieurs fois le produit dans l'eau, on le fait bouillir avec du noir animal, ou mieux on le distille dans un petit ballon; on a ainsi le lutidone pur.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, presque pas dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Sa solution alcoolique concentrée laisse déposer des aiguilles qui s'effleurissent à l'air. Ils contiennent trois molécules d'eau. Le lutidone anhydre fond à 225° et bout presque sans décomposition à $349-351^\circ$.

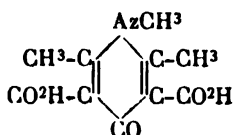
Le chlorure ferrique donne avec le lutidone une coloration brun-rouge; le chlorure de platine fournit avec une solution concentrée de chlorhydrate de lutidone un précipité orangé qui fond à $224-225^\circ$.

Le bichromate est soluble dans l'eau, mais peu dans l'alcool; le picrate fond à $219-220^\circ$.

Le brome donne avec le lutidone un dérivé dibromé.

Le lutidone se conduit comme un dérivé du pyridone que van Ost a préparé à l'aide de l'acide comanique; Lieben et Haitinger, ainsi que Lerch, à l'aide de l'acide chélidonique. Haitinger a obtenu à l'aide de l'acide déhydracétique un lutidone qui semble identique à celui que les auteurs ont retiré de l'acide lutidonedicarbonique.

Acide méthyllutidonedicarbonique



On l'obtient à l'état d'éther par l'action de la méthylamine sur l'éther diméthylpyrinedicarbonique en solution acétique. L'acide retiré de cet éther fond à 255° . La chaleur le décompose en CO^2 et méthyllutidone qui fond à $110-111^\circ$ et est soluble dans l'eau et

l'alcool et peu dans l'éther. Il donne avec le brome un produit d'addition jaune, qui est peu stable et se transforme en un produit de substitution blanc.

Acide phényllutidonedicarbonique. — Il s'obtient dans l'action de l'aniline sur l'éther diméthylpyronedicarbonique. Il fond à 171°. Il est peu soluble dans l'éther, mais assez dans l'alcool.

Une solution aqueuse neutre de son sel ammoniacal ne précipite pas le chlorure de calcium, le sulfate de magnésium ni celui de zinc, mais le chlorure de baryum donne un précipité. L'acétate de plomb donne un précipité soluble dans un excès; le nitrate d'argent et le chlorure mercurique, des précipités cristallins; le sulfate de cuivre, un précipité azur.

Acide phényllutidonemonocarbonique. — On chauffe le corps précédent dans un petit tube ouvert, à 227°, au bain d'acide sulfurique. Il fond à 257° en dégageant de l'acide carbonique.

Phényllutidone. — On chauffe l'acide dicarbonique jusqu'à 270°, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. On fait cristalliser le phényllutidone après l'avoir décoloré par le noir animal.

Il fond à 196-197° et distille presque sans décomposition à 360°.

Il donne un chloroplatinate jaune qui se décompose avant de fondre, et un picrate qui fond à 95°.

L. BV.

Sur la Py.-3-phénylquinoléine et le Py.-3, B-Di-quinolylo; W. KENIGS et J.-U. NEF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 622). — Soumise à l'action de l'acide nitrique fumant froid, la Py.-3-phénylquinoléine donne, outre un peu de produits résineux, trois dérivés mononitrés caractéristiques $C^{15}H^{10}Az(AzO^2)$, qui se distinguent des produits similaires des autres quinoléines par leurs propriétés basiques très marquées.

Le chlorure stanneux les transforme en dérivés amidés correspondants $C^{15}H^{10}Az(AzH^2)$; ce sont des bases diatomiques qui, comme la flavaniline, se dissolvent dans un excès d'acide en fournissant des liqueurs incolores, tandis que les sels monoacides sont colorés en jaune orangé.

Les oxydérivés correspondants sont incolores, mais ils se dissolvent, comme l'apocinchène, dans les alcalis fixes ou dans les acides, avec une coloration jaune.

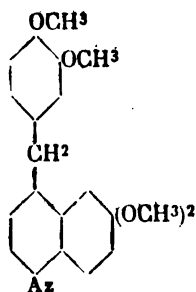
On a pu transformer les deux oxydérivés qu'on obtient en plus grande quantité en acide cinchoninique, au moyen d'une solution d'acide chromique dans l'acide sulfurique.

En même temps on a obtenu une substance phénolique, plus

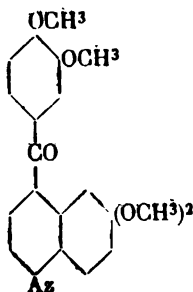
riche en oxygène, qui ressemble à l'oxyapocinchène obtenu par fusion avec la potasse.

Les trois oxydérivés décrits, de même que l'apocinchène, se conduisent vis-à-vis de la potasse tout autrement que la papavérine et la papavéraldine, dont Goldschmidt veut faire des dérivés de la Py.-3-phénylquinoléine.

Aussi l'auteur propose-t-il pour ces deux substances les deux nouvelles formules



Papavérine.



Papavéraldine.

Nitration de la Py.-3-phénylquinoléine. — On en traite 10 grammes par 150 centimètres cubes d'acide nitrique pur, fumant, refroidi à 0°. On précipite par l'eau, on redissout le précipité dans l'alcool, et on ajoute un peu d'ammoniaque.

Le composé α , peu soluble dans l'alcool, se précipite. On le fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Il fond à 187°, et est à peu près insoluble dans l'éther. Il est nitré dans le noyau benzinique.

C'est une base énergique dont le nitrate forme de fines aiguilles tout à fait insolubles dans l'eau froide; le sulfate, des aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante. Le chlorhydrate forme des tables plus solubles à chaud qu'à froid; le chloroplatinate est en tables brillantes; le chromate, en cristaux grenus, solubles dans l'eau chaude. Tous ces sels ne sont pas décomposés par l'eau.

Les eaux-mères alcooliques contiennent les dérivés β et γ ; on les sépare en faisant les sulfates, celui de la base β étant presque insoluble à froid. Le dérivé β fond à 117-118°.

Le dérivé γ , qui est de beaucoup le moins abondant, fond à 135°. Réduit, il fournit un dérivé amidé fondant à 115°, qui peut être transformé en oxydérivé fondant à 205°.

Si on dissout 1 partie d' α -nitrophénylquinoléine dans l'acide chlorhydrique concentré et qu'on l'additionne de 2,7 parties de chlorure stanneux, il se dépose un sel double qui se redissout à chaud et se transforme en sel double de l'amidodérivé. La solution

est précipitée par une lessive de soude étendue. La base est purifiée par cristallisation dans l'alcool; elle fond à 150°.

La Py.-3- α -amidophénylquinoléine se dissout très facilement dans l'alcool bouillant, la benzine et le chloroforme. Elle est peu soluble dans l'éther, auquel elle communique une fluorescence bleu violet. C'est un corps stable, volatil sans décomposition.

Le dérivé β , qui se prépare de la même manière, fond à 198°.

On transforme la Py.-3- α -amidophénylquinoléine en phénolquinoléine, en la dissolvant dans l'acide sulfurique étendu et en traitant le sulfate par 1 fois et un quart la quantité calculée de nitrite de sodium. On fait bouillir quelque temps; on laisse refroidir, et il se dépose le sulfate du phénol. On purifie le sel à l'aide de noir animal. Le sel purifié est dissous dans une lessive de soude étendue, d'où un courant d'acide carbonique précipite le phénol. C'est un corps stable et volatil qui fond à 248°.

Le dérivé β , qu'on prépare de même, fond à 235°.

1 partie de phénol quinoléine est dissoute dans un peu d'acide sulfurique étendu et chauffée à feu nu dans un petit ballon. On y verse goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, une solution de 4 parties et demie d'acide chromique dans 90 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième. Une fois la réaction terminée, on se débarrasse de l'acide chromique, de l'oxyde de chrome et de l'acide sulfurique par de l'eau de baryte. On évapore le filtrat, on chasse l'excès de baryte par l'acide carbonique, et on ajoute du sulfate de cuivre qui précipite le cinchoninate de cuivre.

On précipite par l'hydrogène sulfuré, et on a, par évaporation de la solution, des cristaux d'acide cinchoninique contenant 2 molécules d'eau.

Si on fond le phénol avec de la potasse caustique et un peu d'eau, qu'on ajoute de l'eau et qu'on verse le tout dans l'acide sulfurique étendu et chaud, il se forme un volumineux précipité floconneux. On le redissout dans la soude, et on le reprécipite par l'acide carbonique. L'analyse de cette substance conduit à une phénoloxiquinoléine. Elle n'est pas encore fondue à 317°.

Le dérivé β fournit de la même manière des aiguilles jaune clair, fondant à 305°.

Py.-3-B.- α -diquinolyle. — 5 parties d' α -amidophénylquinoléine, 17,5 de glycérine, 15 d'acide sulfurique concentré, 3 de nitrobenzine, sont chauffées pendant quatre heures au réfrigérant ascendant, aux environs de 180°. La réaction est assez vive. On ajoute beaucoup d'eau, on filtre, et la solution acide est agitée avec de l'éther. On verse le liquide dans une lessive de soude, il

se précipite une masse résineuse qui, par le repos, se sépare du liquide. On la lave à l'eau et on la dissout dans l'alcool, d'où on la reprécipite, en y versant beaucoup d'éther, sous forme de flocons amorphes. Ceux-ci, après une purification très pénible, finissent par former des cristaux jaune clair, fondant à 122°.

C'est le Py.-3-B- α -diquinolyte, base énergique, bouillant sans décomposition, et dont les sels sont stables. Elle se dissout très facilement dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, l'éther acéti-
liqué, mais mal dans l'éther.

Le sulfate est déliquescent, mais insoluble dans l'alcool. Le picrate fond à 264°.

Py.-3-B- β -diquinolyte. — Se prépare comme la base précédente, fond à 116-117°. Son picrate fond à 248°. L. BV.

Notice sur l'acide cinchoninique; W. MUTHMANN et J.-U. NEF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 636). — Les auteurs démontrent, par des mesures cristallographiques, l'identité de l'acide cinchoninique avec l'acide obtenu par M. Koenigs et Nef dans l'oxydation des Py.-3-phénolquinoléines par l'acide chromique.

Ils ont étendu cette étude aux chloroplatinates. L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant :

M. d'HECTOR DE ROQUEFONTAINES, 32, rue Franklin, à Lyon.

M. LE CHATELIER présente quelques remarques au sujet des lois des équilibres chimiques. La formule générale $\alpha \frac{dt}{T} + \beta \frac{dE}{E} + \gamma \frac{dP}{P} = 0$ est de la même forme que celle donnée par le théorème du travail virtuel pour l'équilibre des systèmes mécaniques $\Sigma \gamma \frac{dF}{F} = 0$.

α, β, γ représentent la quantité d'énergie gagnée sous forme de chaleur, d'électricité, de travail mécanique, pour un déplacement virtuel du système considéré.

M. LE CHATELIER montre ensuite que la formule précédente peut, dans le cas de la dissociation d'un gaz, comme l'acide carbonique, sans excès des composants, être mise sous une forme plus commode pour les applications numériques

$$(n + n' + n'') \log C + (n + n') \log x + n'' \log (1 - x) - 0,05 \int \frac{L'dT}{T^2} = \text{const.}$$

C , nombre total de molécules du composé à l'état libre ou dissocié renfermées dans l'unité de volume.

x , coefficient de dissociation.

L' , chaleur latente moléculaire de réaction à volume constant.

n, n', n'' , nombre de molécules du composé et des composants entrant simultanément en réaction.

M. LE CHATELIER fait voir que, d'après les expériences de M. Wiedmann sur la variation des chaleurs spécifiques des va-

peurs, ces dernières pourraient, en les rapportant aux poids moléculaires, être exprimées par une formule

$$C = 6,8 + \alpha T.$$

C, étant la chaleur spécifique vraie à pression constante.

α , un coefficient numérique propre à chaque corps, et T la température absolue, il en résulterait qu'au zéro absolu toutes les vapeurs auraient la même chaleur spécifique moléculaire.

M. CARNOT présente le rapport de la commission chargée d'examiner les comptes de l'année 1886. Les conclusions de ce rapport sont adoptées, et des remerciements au trésorier sont votés par acclamation.

M. DE BOISSIEU a constaté que le diphénylméthane monobromé se décompose à la distillation en acide bromhydrique et tétraphényléthylène fusible à 221°, et donnant par l'action du chlore un produit de substitution $C^{26}H^{18}Cl^2$.

M. FRIEDEL présente une note de MM. VINCENT et DELACHANAL sur un sucre non réducteur, la *quercine*, obtenu dans une préparation de quercite. Ce sucre, voisin de l'inosite par ses propriétés chimiques, s'en distingue par sa forme cristalline et son point de fusion qui est de 340°.

M. MILLOT offre à la Société un volume d'une des années rares (1870) du *Bulletin*, qui manquait dans la collection de la bibliothèque de la Société.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 122. — Sur l'identité du dambose et de l'inosite ; par M. MAQUENNE.

M. Aimé Girard a donné le nom de *dambose* à une substance sucrée, de formule $C^6H^{12}O^6$, qu'il a obtenue en traitant par l'acide iodhydrique la dambonite ou diméthyl dambose, découverte par lui, en 1868, dans le caoutchouc brut du Gabon (*C. R.*, t. 67, p. 820).

Les quelques propriétés connues du dambose se rapprochant assez de celles de l'inosite dont j'ai donné récemment la constitution (*Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 290), j'ai eu l'idée d'étudier cette substance de plus près, et j'ai bientôt reconnu qu'elle est absolu-

ment identique à l'inosite des feuilles ou des muscles. Cette identité ressort des essais comparatifs qui vont être décrits.

Le dambose employé dans ce travail a été obtenu par la méthode de M. Girard, en décomposant la dambonite par l'acide iodhydrique ; l'expérience a été faite au réfrigérant descendant, de manière à recueillir l'iode de méthyle au fur et à mesure de sa production, et on s'est servi d'acide iodhydrique ordinaire, bouillant à 127°. Après une heure de chauffe à 115-120°, la décomposition est sensiblement complète.

On a ainsi obtenu, avec 10 grammes de dambonite (1), 10^r,2 d'iode de méthyle absolument pur, distillant en totalité à 48°,8 ; ce rendement est sensiblement inférieur à celui qu'indique la théorie, mais la différence s'explique aisément par la grande volatilité de l'iode de méthyle, la température du laboratoire, au moment de l'expérience, étant supérieure à 20°.

Le liquide acide restant a ensuite été distillé à moitié, de manière à séparer la plus grande partie de l'acide iodhydrique en excès, puis précipité par l'alcool ; le dambose ainsi obtenu, après lavages et dessiccation, pesait environ 7 grammes. On l'a alors redissous dans l'acide acétique bouillant, qui l'a abandonné en cristaux anhydres par le refroidissement ; puis on l'a fait recristalliser dans l'eau pure, qui, cette fois, a donné un produit hydraté, très efflorescent, présentant la forme de lames dérivant d'un prisme clinorhombique, tout à fait semblables aux cristaux d'inosite, et perdant à l'étuve 16,40 0/0 de son poids, ce qui correspond à l'hydrate, non encore signalé pour le dambose, $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$.

On sait que, de même, l'inosite donne des cristaux anhydres dans l'acide acétique, et des cristaux à 2 molécules d'eau quand elle se dépose d'une dissolution aqueuse.

Les cristaux du dambose hydraté sont, comme on l'a déjà dit, en tout semblables à ceux de l'inosite ; on a constaté, en outre, qu'ils présentent les mêmes faces et les mêmes angles caractéristiques. Dans le tableau comparatif suivant, les nombres relatifs à l'inosite sont empruntés au mémoire de MM. Tanret et Villiers (*Ann. de Chim. et Phys.*, 5^e série, t. 33, p. 392).

	Inosite.	Dambose.
$m : m$	89°	89°
$m : g$	135 30'	135 30'
$p : m$	105	105 15
$a_1 : p$	109 57	109 55

(1) Ce produit provenait de la maison Billault ; il avait été préparé, suivant les indications de M. Girard, avec la gomme du Gabon.

Le dambose anhydre fond, comme l'inosite, à 218° (température non corrigée).

La solubilité du dambose dans l'eau est la même que pour l'inosite; pour la déterminer avec exactitude et éviter surtout la sursaturation facile des liqueurs, on a placé 1 gramme et demi de dambose et d'inosite hydratés, chacun avec 5 centimètres cubes d'eau distillée, dans des tubes que l'on a fixés sur l'axe d'une petite roue hydraulique. Après vingt-quatre heures d'agitation, la température étant, à la fin de l'expérience, de 23°,6, on a prélevé dans chacun des tubes 4 centimètres cubes de dissolution qui ont été immédiatement pesés, puis évaporés à l'étuve à 110°. Le poids du résidu sec a permis d'établir la solubilité de chacun des corps, supposés anhydres, et par rapport au poids de leur dissolution.

	Inosite.	Dambosc.
Solubilité à 23°,6.....	12,4	12,3
Poids de 4 centimètres cubes de dissolution saturée (1).....	45 ^r ,185	45 ^r ,187

On a cherché ensuite à obtenir un dérivé acétique du dambose analogue à l'inosite hexacétique, et à comparer les limites d'éthérification de ces deux corps sous l'influence de l'anhydride acétique. Pour cela, on a chauffé 1 gramme de dambose d'une part, 1 gramme d'inosite de l'autre, tous deux anhydres, avec 4 grammes, c'est-à-dire un excès, d'anhydride acétique et un fragment de chlorure de zinc fondu. Après trois minutes d'ébullition, la réaction, très vive au début, était terminée dans les deux cas; on a alors précipité le produit par un excès d'eau: les acétines ont été recueillies avec soin, lavées à l'eau et séchées à 110°; elles pesaient 25^r,29 dans le cas de l'inosite, 25^r,28 dans le cas du dambose, c'est-à-dire exactement le même poids.

J'ai reconnu par expérience que, en présence du chlorure de zinc, l'inosite donne uniquement le dérivé hexacétique $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$; il doit en être de même du dambose, et, d'ailleurs, tout autre éther moins acétylé que l'hexacétine aurait présenté un poids inférieur au précédent: en effet, le rendement théorique de l'inosite en hexacétine est de 240 0/0, ce qui porte le rendement pratique, pour l'inosite et le dambose, à 95,4 et 95 centièmes de la théorie. La limite d'éthérification est, comme on le voit, dans les conditions indiquées ci-dessus, très voisine de l'unité.

(1) La pipette qui a servi à ces mesures n'ayant pas été vérifiée, on ne saurait déduire de ces nombres une valeur exacte de la densité des dissolutions obtenues.

Il résulte évidemment de là que le dambose est, comme l'inosite, un alcool hexatomique, et qu'il ne présente pas d'autre fonction, puisqu'il ne renferme que six atomes d'oxygène.

L'hexacétine du dambose fond à 211° (non corrigée) comme l'inosite hexacétique; on y a dosé, au moyen de la baryte, et après une seconde cristallisation dans l'alcool, 33,12 0/0 de carbone acétique, le chiffre théorique étant 33,33.

Enfin le dambose donne la réaction de Scherer, et, en le traitant successivement par l'acide azotique et le carbonate de sodium, comme il a été dit dans notre mémoire déjà cité sur l'inosite, on a pu préparer quelques décigrammes de tétraoxyquinone cristallisée pure, reconnaissable à son aspect et à sa couleur caractéristiques.

En résumé, le dambose de M. Aimé Girard est identique à l'inosite de Scherer; ce résultat montre une fois de plus combien cette substance est disséminée dans l'organisme des végétaux, et l'abondance relative de la dambonite dans le caoutchouc du Gabon permettrait peut-être de préparer l'inosite avec cette matière, plus aisément encore qu'avec les feuilles du noyer.

Il résulte enfin de ces observations que le nom de dambose, faisant double emploi avec celui d'inosite, doit être abandonné; il présente, d'ailleurs, l'inconvénient de rapprocher ce corps des glucoses avec lesquels, sauf la formule brute, il ne présente aucune analogie.

La dambonite doit donc être considérée comme une diméthyl-inosite; l'action de l'acide iodhydrique permet de prévoir que les CH^3 s'y trouvent à l'état de méthoxyles: je me propose de vérifier cette hypothèse par une étude plus approfondie de ce corps intéressant.

N° 123. — Sur le sulfure de cuivre à l'état colloïdal;
par MM. W. SPRING et G. DE BOECK.

La raison de la solubilité ou de l'insolubilité de certains corps dans un liquide donné n'est pas encore connue. Peut-être est-elle la résultante d'un nombre de facteurs plus ou moins grand, parmi lesquels il y aurait lieu de citer le *degré de condensation* (polymérisation) du corps examiné. Plusieurs exemples paraissent montrer qu'il en est ainsi; nous rappellerons celui de l'aldéhyde: corps soluble dans l'eau en toute proportion, sous l'état $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, et qui devient presque insoluble quand il passe à l'état de *paraldéhyde* $(\text{C}^2\text{H}^4\text{O})^3$; il est même complètement insoluble quand il est devenu *métaldéhyde*. S'il est permis de généraliser ce fait, on est conduit à voir, dans les corps insolubles, des *polymères* de substances pou-

vant exister sous un état physique plus simple ; elles seraient douées alors de propriétés plus variées. De cette façon, se vérifierait une remarque déjà faite souvent (1) : que la multiplicité des propriétés est en relation avec le degré de simplicité de la matière, et que, par une polymérisation de plus en plus forte, la matière est comme amortie, c'est-à-dire de moins en moins *justiciable* de la chimie.

On ne connaît pas encore beaucoup de corps inorganiques présentant deux états caractérisés, l'un par l'insolubilité, et l'autre par une solubilité relative. Aux hydrates de fer et d'aluminium, connus depuis longtemps, il n'y a lieu d'ajouter que le sulfure d'antimoine et le sulfure d'arsenic, étudiés par M. Schulze (2), et le sulfure de fer de M. H. Ikight (3), du moins si l'on veut se borner aux corps qui ont fait l'objet d'un examen assez complet (4).

Il nous a paru utile de vérifier si le nombre de ces corps pouvait être augmenté.

Dans l'affirmative, non seulement le caractère d'*insolubilité* perdrait ce qu'il peut encore avoir d'absolu aujourd'hui, mais on pourrait aussi être conduit vers l'explication de la formation de nombre d'espèces minérales cristallisées pour lesquelles on n'a pas connu, du moins jusqu'à présent, d'état autre que l'état solide.

Guidés par ces considérations, nous avons complété une étude que l'un de nous avait entreprise depuis plusieurs années déjà (5), et que des circonstances indépendantes de sa volonté l'avaient obligé à interrompre.

On peut obtenir une solution de sulfure de cuivre dans l'eau pure, en précipitant d'abord une solution d'un sel de cuivre quelconque par de l'acide sulfhydrique, et en lavant par décantation le précipité à l'aide d'une solution d'acide sulfhydrique dans l'eau. A mesure que les matières étrangères (acides, sels, etc.) sont éliminées, le sulfure de cuivre passe à l'état soluble et fournit un liquide foncé, noir quand il est vu en masse, et brun quand on le

(1) W. SPRING, *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 5, p. 501.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. 25 et 27.

(3) *Journal of chem. Society*, 1883, p. 163.

(4) E. GRIMAUD, *Conférences de la Société chimique*, p. 92.

(5) *Ber. der Deutsch. chem. Gesell.*, 1883, p. 1142. — Note mentionnant l'existence probable du sulfure de cuivre sous un état soluble dans l'eau. J'ai appris que le même fait avait été observé quelques mois auparavant par M. H. Wright. Voici comment ce chimiste s'exprime dans le *Journal of chem. Society* : « I have noticed the same apparance (solution of ferrous and ferric sulphides) when cupric sulphide has been treated with an amount of potassium cyanide insufficient to effect its solution ».

regarde sous une épaisseur assez faible. Il a une légère fluorescence verdâtre. Pour obtenir un produit plus pur, il est avantageux de faire usage d'une solution ammoniacale d'un sel de cuivre, parce qu'alors le précipité formé d'abord ne contient pas de soufre libre.

La solution, obtenue de cette façon, renferme encore beaucoup d'acide sulfhydrique et contient peut-être un sulfhydrate de cuivre $\text{Cu}(\text{SH})^2$. Par une ébullition de peu de durée, on peut expulser complètement H^2S sans provoquer une précipitation notable de sulfure de cuivre.

Le liquide foncé, filtré et limpide, a été analysé. On y a dosé le cuivre et le soufre en vue de s'assurer si le corps dissous répondait à la formule CuS ou CuS^2H^2 . Le rapport trouvé pour le métal et le métalloïde a démontré la formule CuS .

Le sulfure de cuivre se conserve assez bien si la solution ne renferme que 5 grammes de CuS par litre d'eau. Des solutions quatre à cinq fois plus concentrées ne peuvent se conserver que quelques heures.

Le liquide, suffisamment étendu, a été soumis à l'analyse spectrale, en vue de s'assurer si le sulfure de cuivre s'y trouve véritablement à l'état dissous. On observe que ce liquide absorbe environ la moitié du rouge fourni par la flamme d'une lampe à gaz ; le violet est complètement éteint, ainsi que la moitié environ du bleu. Le vert, le jaune, l'orangé et le reste du rouge ne sont pas absorbés. Si on examine le liquide sous une plus forte épaisseur, le spectre conserve le même *facies* ; seulement, l'absorption du rouge et du bleu est plus complète. En résumé, le liquide se comporte comme une solution et non comme un liquide trouble.

A l'occasion de ce résultat, nous devons mentionner les observations que M. Ebell (1) a faites à propos du lavage, à fond, de l'outremer. Si l'on emploie de l'eau pure, il arrive un moment où l'outremer paraît passer en solution et fournit un liquide bleuâtre, dans lequel on ne peut saisir aucun trouble, même sous une épaisseur de 2 centimètres.

M. Ebell pense que l'on n'a pas là affaire à une véritable solution, mais plutôt à un état physique particulier, produit parce que l'outremer serait plus facilement mouillé (?) par l'eau pure que par l'eau tenant des matières étrangères en solution. Pour lui, l'état colloïdal de beaucoup de corps ne pouvait être un état de *dissolution complet*.

(1) *Ber. der Deutsch. chem. Gesell.*, t. 16, p. 2429.

Nous n'y contredisons pas ; mais nous nous permettrons de demander si cette distinction est bien utile, et pourquoi l'on devrait se borner à considérer, comme véritablement solubles, seulement les substances qui ne sont pas précipitées par l'addition de matières étrangères à leur solution dans l'eau. A ce compte-là, beaucoup de sels alcalins devraient être considérés comme insolubles, parce que l'alcool les précipite de leur solution.

Il y a plutôt lieu d'admettre, entre la *solubilité absolue* et l'*insolubilité absolue* (si tant est qu'elle existe), une évolution dont les différents termes peuvent être représentés par des corps différents.

Si nous nous plaçons dans cet ordre d'idées, il paraîtra intéressant de connaître, pour chaque substance soluble, et en particulier pour le sulfure de cuivre, pour quelle dose de matière étrangère ajoutée à l'eau l'insolubilité se produit. M. H. Schulze (1) a déjà fait un travail de l'espèce pour le sulfure d'antimoine soluble qu'il a découvert. Nous avons suivi le procédé qu'il a indiqué, afin de permettre la comparaison immédiate des résultats.

On prenait, pour chaque essai, 10 centimètres cubes de la solution de sel dont on se proposait de déterminer le pouvoir *coagulant*, et on y laissait tomber 10 gouttes de la solution colloïdale. On retournait le tube deux fois, et l'on s'assurait si le trouble était produit. Un tube *témoin*, contenant 10 centimètres cubes d'eau pure additionnée de 10 gouttes de la solution de sulfure de cuivre, facilitait le jugement.

La solution servant à ces déterminations renfermait 1^{er},5 de sulfure de cuivre par litre. On a opéré aussi avec une solution plus diluée, et avec une autre d'une concentration supérieure à 1,5 ; les résultats ont été du même ordre.

Le tableau suivant contient le titre au-dessous duquel une solution d'un des corps mentionnés ne produit plus la précipitation du sulfure de cuivre ; ainsi :

Chlorure de potassium..... 1 : 333

signifie qu'une solution contenant moins de 1 gramme de ce sel dans 333 grammes d'eau ne détruit pas l'état colloïdal du sulfure de cuivre.

A. — Sels de métaux monoatomiques.

Ferricyanure de potassium..... 1 : 62

Iodure de potassium..... 1 : 80

(1) *Journ. prakt. Chem.* 1883, t. 27, p. 320.

Sulfate de potassium.....	1 : 117
Ferrocyanure de potassium.....	1 : 127
Bromure de potassium.....	1 : 133
Chromate de potassium.....	1 : 133
Hyposulfite de sodium.....	1 : 157
Chlorate de potassium.....	1 : 166
Benzoate de sodium.....	1 : 166
Carbonate de sodium.....	1 : 200
Acétate de sodium.....	1 : 221
Dithionate de potassium.....	1 : 222
Phosphate de sodium.....	1 : 252
Oxalate d'ammonium.....	1 : 255
Chlorure de potassium.....	1 : 333
Sulfate de potassium.....	1 : 333
Chlorure de sodium.....	1 : 400
Azotate de potassium.....	1 : 500
Bichromate de potassium.....	1 : 2083
Bicarbonate de sodium.....	1 : 2500

B. — Sels de métaux biatomiques.

Dithionate de baryum.....	1 : 2242
Azotate de baryum.....	1 : 2677
Sulfate de cadmium.....	1 : 3442
Azotate de cadmium.....	1 : 3483
Chlorure de baryum.....	1 : 3921
Sulfate de manganèse.....	1 : 5518
Sulfate de magnésium.....	1 : 6830
Chlorate de plomb.....	1 : 6988

C. — Sels de métaux triatomiques.

Alun d'ammonium.....	1 : 31896
Alun de chrome.....	1 : 58889
Sulfate d'aluminium.....	1 : 90909

D. — Acides.

Acide acétique.....	Ne précipite pas
Acide tartrique.....	<i>Idem</i>
Acide citrique.....	1 : 20
Acide succinique.....	1 : 100
Acide oxalique.....	1 : 162
Acide sulfurique.....	1 : 208
Acide chlorhydrique.....	1 : 733

L'examen de ces nombres montre que le pouvoir de précipiter le sulfure de cuivre de sa solution (ou de coaguler son état colloïdal, si l'on préfère), n'est en relation simple ni avec le poids moléculaire du sel, ni avec le volume moléculaire ; mais l'atomicité du

métal du sel joue un rôle évident, car on voit que les aluns et le sulfate d'aluminium agissent encore à des degrés de dilution extrême, et que les sels des métaux biatomiques ont un pouvoir dix à vingt fois plus grand que les sels de potassium ou de sodium.

M. H. Schulze a fait connaître la même particularité dans son étude sur le sulfure d'antimoine dissous; mais si l'on compare ses nombres aux nôtres, on voit que le sulfure de cuivre est précipité, en moyenne, par des solutions de deux à trois fois moins concentrées. L'énergie avec laquelle l'eau tient ce corps en solution est donc moindre que celle avec laquelle elle retient le sulfure d'antimoine.

Nous nous proposons de rechercher si d'autres corps peuvent aussi prendre l'état colloïdal, et spécialement d'étudier les réactions de double décomposition auxquelles cet état pourra se prêter.

N° 124. — Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau;
par **W. SPRING** et **G. DE BOECK**.

Si l'on traite le permanganate de potassium en solution neutre par un réducteur, on obtient un précipité brun dont la composition a fait l'objet de plus d'un travail.

D'après MM. Post, Morawski et Stingl (1), Hönig et Zatzek (2), ce précipité renferme du potassium; il a une composition représentée par $\text{KH}^3\text{Mn}^4\text{O}^8$, ou par $\text{KH}^3\text{Mn}^4\text{O}^{10}$. M. Lunge (3) fit voir que ce corps n'avait pas une composition constante, parce qu'un lavage prolongé à l'eau pure enlevait continuellement des composés du potassium.

Nous avons préparé ce corps en traitant du permanganate de potassium par de l'hyposulfite de sodium, et nous l'avons soumis à un lavage à outrance à l'aide d'eau pure, par *décantation*. Nous avons observé qu'au moment où les eaux de lavage n'enlevaient plus de sels de potassium, elles se coloraient de plus en plus en brun foncé et se chargeaient d'une quantité déterminée de matière. En additionnant le liquide d'une solution de sel quelconque, on provoquait la précipitation du corps brun (4).

Ce caractère rappelant complètement les propriétés des matières à l'état colloïdal, nous avons pensé avoir affaire, peut-être, à du peroxyde de manganèse dissous.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. **17**, p. 78 et t. **18**, p. 86.

(2) *Mon. für Chem.*, t. **7**, p. 48.

(3) *Journal de Dingler*, t. **242**, p. 374.

(4) La solubilité et la coagulation de l'hydrate de bioxyde de manganèse a été déjà signalée par M. Gorgeu (*Ann. Chim. Phys.* (3), t. **63**, p. 155 et *Rép. Chim. pure*, 1862, p. 416).

L'analyse du produit obtenu par évaporation de la solution brune, dans une capsule de platine, a fourni :

Mn.....	59.32 %
Eau	11.09
O (par différence).....	29.59
	100.00

On déduit de ces nombres la formule brute $Mn^{70}O^{13},4H^{2}O$, qui revient à $4(MnO^2,H^2O)Mn^3O^4$.

En effet, celle-ci donne :

Mn.....	59.90 %
Eau	10.92
O	29.78
	100.00

Le produit qui paraît insoluble dans l'eau, c'est-à-dire, la masse brune qui reste au fond du flacon dans lequel on opère le lavage, a une composition différente du premier : l'analyse conduit à la formule $Mn^{80}O^{13},4H^2O$ ou $3MnO^2,Mn^3O^4,Mn^2O^3,4H^2O$; car, on a trouvé :

Mn.....	61.11 % au lieu de	61.03
Eau	10.00	— 10.13
O (par différence).....	28.89	— 28.84
	100.00	100.00

Une solution renfermant 0^{gr},21, par litre, du composé de manganèse, a servi à déterminer, ainsi que nous l'avons fait pour le sulfure de cuivre colloïdal, le degré de dilution que diverses solutions doivent présenter, *au moins*, pour ne pas détruire cette solution.

A. — Sels de métaux monoatomiques.

Azotate de potassium	1 : 1000 d'eau
Sulfate de potassium.....	1 : 1100
Sulfate d'ammonium.....	1 : 1500
Chlorure de sodium	1 : 1580

B. — Sels de métaux biatomiques.

Sulfate de magnésium	1 : 40983
Chlorure de baryum	1 : 58823
Sulfate de manganèse.....	1 : 117929
Chlorure de fer	Dissout le composé de Mn

C. — *Sels de métaux triatomiques.*

Alun ammoniacal.....	1 : 362318
Alun de chrome.....	1 : 416668

D. — *Acides.*

Acide chlorhydrique (accompagné de solution).....	1 : 61350
Acide acétique.....	1 : 17262
Acide sulfurique.....	1 : 62500
Acide oxalique.....	Décoloration immédiate

Les conclusions à tirer de ces nombres sont semblables à celles auxquelles a conduit l'étude du sulfure de cuivre colloïdal. Ce sont les sels dérivant de métaux d'atonicité supérieure qui précipitent le plus facilement le composé dissous. En outre, l'état colloïdal de cet oxyde de manganèse est bien plus facile à détruire que celui du sulfure de cuivre.

Malgré cela, la solution colloïdale se conserve assez bien. Placée dans un tube fermé, on peut la garder quinze jours et plus sans décomposition apparente. Une solution placée au soleil ne s'est décomposée qu'un jour avant une autre placée à l'abri de la lumière.

Ces solutions ne peuvent être filtrées sur du papier : immédiatement le composé de manganèse se précipite, et le liquide passe, par le filtre, pour ainsi dire incolore.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'anhydride azotique et le chlorure hypoazotique ; W. COLLINGWOOD WILLIAMS (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 222). — On sait que Sainte-Claire Deville a donné, comme mode de préparation de l'anhydride azotique, l'action du chlore sur le nitrate d'argent. Odet et Vignon ont admis que, dans cette réaction, il se produisait du chlorure hypoazotique, qui, décomposé par un excès de nitrate d'argent, donnerait l'anhydride. L'auteur a cherché à constater l'existence du chlorure hypoazo-

tique; il en a repris les divers modes de préparation et il a cherché à l'obtenir dans différentes réactions. L'oxychlorure de phosphore, agissant sur un excès de nitrate de plomb, ne lui a pas donné de chlorure hypoazotique. Il n'en a pas obtenu davantage en faisant agir l'acide nitrique pur sur de l'oxychlorure de phosphore en excès. En employant parties équivalentes de ces deux derniers corps, il n'a obtenu que du chlore et du chlorure de nitrosyle. La chlorhydrine sulfurique et le nitrate de plomb, réagissant en proportions équivalentes, lui ont donné du chlore, puis du peroxyde d'azote. Le chlorure de sulfuryle et le nitrate de potasse ont formé également du peroxyde d'azote et du chlore. Enfin l'auteur a fait agir directement le chlore sur le peroxyde d'azote. Il a fait deux séries d'expériences dans des conditions différentes : 1° en faisant passer le mélange des deux gaz dans un tube chauffé au rouge. Il a ainsi obtenu du chlorure de nitrosyle mélangé de peroxyde et de chlore non combinés; 2° en ne chauffant les gaz qu'à une température comprise entre 130 et 150°, on a obtenu des résultats analogues, mais à peine de chlorure de nitrosyle.

En résumé, suivant l'auteur, les procédés indiqués pour préparer du chlorure hypoazotique ne donnent pas ce corps, mais des solutions de chlore dans du peroxyde d'azote, mélangées quelquefois d'un peu de chlorure de nitrosyle.

X. R.

Action de l'ammoniaque sur l'acide chlorochromique; S. RIDEAL (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 367). — Plusieurs auteurs ont observé que, lorsqu'on fait arriver de la vapeur d'acide chlorochromique dans du gaz ammoniac sec, cette vapeur brûle avec une flamme blanche et qu'il se dépose une matière de couleur brun verdâtre. L'auteur a analysé cette substance et reconnu que c'était simplement de l'oxyde brun de chrome CrO^3 , Cr^2O^3 . L'acide chlorochromique se décompose donc en cédant simplement ses deux atomes de chlore.

X. R.

Sur quelques composés sulfurés du baryum; H. VELEY (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 369). — L'auteur décrit la préparation du monosulfure de baryum pur et anhydre et du sulfhydrate de baryum cristallisé.

Il obtient le monosulfure anhydre en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de baryum bien pur. C'est une poudre blanche, amorphe, soluble dans l'eau qui la décompose en hydrate et sulfhydrate.

Le sulfhydrate cristallisé s'obtient en faisant passer un courant

d'hydrogène sulfuré dans une solution saturée d'hydrate de baryum. On maintient la température à 60-70°. Par refroidissement, il se dépose des cristaux de $\text{Ba}(\text{SH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le sulfhydrate, chauffé dans un courant d'hydrogène, se convertit en monosulfure, mais la transformation n'est complète qu'au rouge. Une solution saturée et chaude de sulfhydrate dissout le soufre, pour donner une liqueur rouge, abandonnant par refroidissement des cristaux de tétrasulfure $\text{BaS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Enfin l'hydroxylhydrosulfure de baryum absorbe le sulfure de carbone pour former un thiocarbonate instable.

X. R.

Action du tétrachlorure de carbone sur les oxydes; LOTHAR MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 681). — La méthode d'Erstedt, pour l'obtention des chlorures, en partant de l'oxyde, du charbon et du chlore, présente des inconvénients quand le chlorure n'est pas très volatil à cause de la difficulté de le séparer de l'oxyde ou du charbon en excès.

L'auteur propose de faire passer, sur l'oxyde bien desséché, et chauffé dans un tube de porcelaine, dans une atmosphère d'azote, un courant de tétrachlorure de carbone en vapeur. Le chloroforme ne peut être employé parce qu'il est très difficile de l'avoir absolument exempt d'eau.

Cette méthode réussit très bien avec la glucine, l'alumine, la magnésie, la célite; elle ne donne pas de bons résultats avec l'acide borique, la silice, les oxydes de titane et de zirconium. L'auteur attribue cet insuccès à la température trop peu élevée à laquelle il a fait ses essais.

On peut employer d'autres chlorures de carbone. L. BV.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés chlorés de l'acide crotonique; J. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1008). — Il peut y avoir quatre acides crotoniques monochlorés isomères; l'acide α -chloroisocrotonique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}-\text{CO}^2\text{H}$ était encore inconnu.

L'auteur dissout l'acide crotonique solide dans le sulfure de carbone et fait passer un courant de chlore. Il se forme une vive réaction et l'acide α - β -dichlorobutyrique $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CO}^2\text{H}$ prend naissance. On évapore la dissolution; les cristaux sont recristal-

lisés dans l'éther : ce sont des prismes fondant à 62,5-63°. On neutralise cet acide par une lessive de soude, on y ajoute autant de soude qu'il en a fallu pour le neutraliser et on abandonne la solution quelque temps à elle-même. Le liquide acidifié abandonne à l'éther l'acide α -chloro-isocrotonique. Cet acide qui fond à 66,2-66°,5 se distingue de l'acide α -chlorocrotonique en ce que son sel potassique est très soluble dans l'alcool; des quatre isomères, il est le plus soluble dans l'eau.

En chauffant la solution neutre d'un sel alcalin de l'acide α - β -dichlorobutyrique solide, l'auteur a obtenu l' α -chlorisopropylène, différent de l' α -chloropropylène connu, qui bout à 35-36°. Le nouvel isomère bout entre 33°,2 et 33°,5.

L. BV.

Contributions à l'histoire du chlorure cyanurique et de l'acide cyanurique ; A. SENIER (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 314). — L'auteur a essayé l'action du chlorure cyanurique sur les sels de divers acides organiques. Voici les résultats qu'il a obtenus :

En chauffant, dans un tube, à 100° et pendant huit heures, de l'acétate de sodium et du chlorure cyanurique, dans l'espoir d'obtenir du triacétylcyanurate, il y a eu du cyanurate de sodium et du chlorure d'acétyle. Résultat analogue avec le formiate et le benzoate de sodium, mais réaction plus complète avec ce dernier sel.

Action du chlorure cyanurique sur la benzamide. — Cette réaction, faite dans l'espoir d'obtenir une mélaminebenzoylé substituée a donné du benzonitrile, de l'acide cyanurique et de l'acide chlorhydrique.

Action du chlorure de benzoylé sur le cyanurate d'argent. — Le mélange des deux corps, chauffé dans des tubes à 100° pendant huit à dix heures, a donné du tribenzoylcyanurate $C^3Az^3(OC^7H^5O)^3$. Ce corps se décompose avant de fondre, quand on le chauffe; il se dissout facilement dans le chloroforme; est insoluble dans l'éther. Chauffé avec de l'eau, il fournit des acides benzoïque et cyanurique.

X. R.

Recherches sur les dérivés cyanuriques ; H. H. FRIES (*J. of chem. Soc.* t. 49, p. 314). — Ce travail est relatif à l'action du chlorure cyanurique $(CAz)^3Cl^3$ sur l' α -naphtylamine. On sait que le chlorure cyanurique en agissant sur les amines donne finalement naissance à des mélamines. L'auteur a obtenu et décrit la naphtylmélamine et les deux produits intermédiaires.

1° *Chlorure α -naphtylamidocyanurique primaire.* — On l'ob-

tient en mélangeant des solutions dans l'éther sec de 1 molécule de chlorure et de 2 molécules d'amine. On sépare le précipité de chlorhydrate d' α -naphtylamine, qui se forme, et on évapore la solution étherée, qui fournit $(CAz)^3 (AzH-C^{10}H^7)Cl^3$. Ce corps fond à 149°.

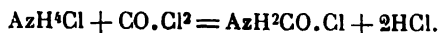
2° *Chlorure α -naphtylamidocyanurique secondaire.* — On mélange les solutions étherées goutte à goutte, dans la proportion de 4 molécules d'amine pour une de chlorure. On sépare le chlorhydrate précipité, et on évapore la solution étherée, qui fournit $(CAz)^3 (AzH-C^{10}H^7)^2Cl$; composé fondant à 215° et beaucoup plus soluble dans l'alcool que le dérivé primaire.

3° *α -Naphtylmélamine tertiaire.* — On l'obtient en chauffant en tubes scellés, à 100°, pendant plusieurs heures, l'un ou l'autre des composés ci-dessus, avec la proportion théorique d' α -naphtylamine. On traite par l'alcool et l'eau, et on fait recristalliser dans le chloroforme. Sa formule est $(CAz)^3 (AzH-C^{10}H^7)^3$. Elle fond à 223°.

X. R.

Action du chlorure de carbonyle sur le chlorure d'ammonium: synthèse d'acides aromatiques; L. GATTERMANN et G. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 858).

— Si l'on fait passer un courant de chlorure de carbonyle bien desséché sur du chlorhydrate d'ammoniaque chauffé à 400°, on constate la formation d'un liquide difficilement condensable, se prenant à la longue en aiguilles incolores fusibles à 50° et distillant à 61-62. Ce corps est le chlorure d'urée $AzH^2.CO.Cl$ formé d'après l'équation



Abandonné longtemps à lui-même, il dégage de l'acide chlorhydrique et se transforme en cyamélide. L'eau le décompose en acide carbonique et chlorure d'ammonium.

Les amines, au contact de ce corps, se transforment en urées substituées; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'urée, en réagissant sur les carbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium, donne naissance à des amides qui, décomposées par une solution concentrée de potasse, se transforment en acides. Il est à remarquer que le groupement $CO.AzH^2$ se place toujours dans la position para.

Le mode opératoire est le suivant:

On introduit le chlorure d'urée (10^{gr}) dans un mélange de l'hydrocarbure (ex : toluène 10^{gr}) et de sulfure de carbone (30^{gr}); on

y fait tomber le chlorure d'aluminium (12°) finement pulvérisé. La réaction s'établit d'elle-même, mais pour la terminer, il est bon d'élever légèrement la température. L'amide formée est toujours purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. On la traite par une lessive concentrée de potasse et l'on isole facilement l'acide aromatique. Les acides dont la synthèse a été ainsi effectuée sont les suivants : -

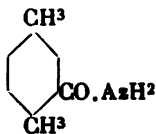
Acide paratoluique. — L'amide est en aiguilles ou en tables fusibles à 156° ; l'acide fond à 177° .

Acide cuminique. — L'amide fond entre $155-160^{\circ}$, l'acide à 117° .

Acide α -naphtoïque. — L'amide cristallisée dans l'eau bouillante est en flocons confus ; mais l'alcool l'abandonne en belles tables brillantes fusibles à $201-202^{\circ}$, l'acide fond à 160° .

Acide isoxylylique. — Le résidu $\text{CO}.\text{AzH}^2$ entrant toujours dans la position para, il était intéressant de faire réagir le chlorure d'urée sur un corps où cette place était déjà prise, par exemple sur le p.-xylène.

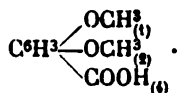
L'amide obtenue fond à 186° , c'est le dérivé de l'acide isoxylylique ; elle répond donc à la formule



Le chlorure d'urée réagit également sur la benzine, l'orthoxy-lène et le pseudocumène. Son action sur l'anthracène et le phénanthrène n'a pas encore été étudiée.

Acide anisique. — L'anisol, traité par le chlorure d'urée, donne une amide transformable en acide anisique fusible à 183° .

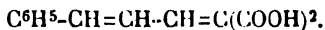
Acide vératrique. — L'éther diméthylque de la pyrocatechine, traité de même, fournit l'acide vératrique



Les phénols di ou tri-atomiques, les thiophénols, l'alizarine, se comportent d'une manière analogue. CH. C.

Action des aldéhydes cinnamique et salicylique sur l'acide malonique ; C. STUART (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 365). — En chauffant à 100° pendant six heures parties égales d'aldéhyde cinnamique et d'acide malonique avec moitié de

son poids d'acide acétique cristallisable, on obtient un produit cristallin qui, lavé successivement à l'acide acétique, à l'eau et au chloroforme, présente l'apparence d'aiguilles jaunes. Sa composition répond à celle de l'acide phénylbutindicarboxylique



Il fond à 208° et se décompose alors en dégageant de l'acide carbonique. En continuant à chauffer à 210°, jusqu'à ce que le dégagement cesse et faisant cristalliser dans la benzine, on obtient de l'acide cinnaménylacrylique, fondant à 165°.

L'acide salicylique, chauffé quelque temps à 100° avec de l'acide malonique et de l'acide acétique, fournit un produit cristallisé, fondant à 187° sans effervescence. Ce produit est un acide mono-

basique, présentant la composition $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{O} \quad \text{— CO} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CH} = \text{C} \text{— COOH} \end{array}$ et qu'on peut appeler acide coumarinecarboxylique. La fusion ou l'ébullition avec l'eau ne le décomposent pas, mais si on le chauffe vers 290°, il distille une substance fondant à 67°, dont la solution dans l'hydrate de sodium donne les réactions caractéristiques de la coumarine avec les sels métalliques. X. R.

Action de l'acide sulfurique concentré ou fumant sur les acétones aromatiques; Ad. CLAUS. (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2879). — A l'occasion du travail de M. Krekeler (t. 47, p. 324), l'auteur communique certains résultats analogues obtenus soit par lui, soit par d'autres chimistes.

La mésitylphénylacétone, traitée par l'acide sulfurique concentré, donne de l'acide benzoïque et de l'acide mésitylènesulfonique, caractérisé par son sel de baryum qui renferme $9\text{H}_2\text{O}$. La phényl-p-cynylacétone, qu'on obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur le cymène, en présence de chlorure d'aluminium, traité pendant 3 heures à 100° par l'acide sulfurique concentré, fournit de l'acide benzoïque et de l'acide cymène- α -sulfonique. Des réactions analogues ont été observées par Elbs et Steinicke (t. 47, p. 541) et par d'autres.

Il semble donc, suivant l'auteur, que d'une manière générale les acétones aromatiques qui sont décomposées par chauffage avec l'acide sulfurique concentré, fournissent avec ce même acide à des températures plus basses, ou avec l'acide fumant à froid, des acides sulfoniques. L'auteur voit dans cette réaction un moyen d'étudier la constitution de ces acétones. A. FB.

Sur les acides para et orthonitrophényloxyacrylique; A. LIPP (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2643). — Comme l'a montré Erlenmeyer (t. 25, p. 234), les acides chlorolactiques α et β fournissent le même acide oxypropionique ou glycidique de Mélikoff (t. 24, p. 577) $\text{CH}_2\text{-CH-COOH}$. Le traitement par la



potasse alcoolique des dérivés phénylés correspondant à ces acides chlorolactiques fournit-il des acides différents? L'acide phényloxyacrylique de Glaser, ou phényloxypropionique d'Erlenmeyer (t. 24, p. 581) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH-COOH}$, appelé aussi, par analogie,



phénylglycidique, serait, suivant Plöchl (t. 43, p. 605), de l'acide β -hydroxycinnamique, le nom de phénylglycidique se rapportant, suivant cet auteur, à la constitution du dérivé de l'acide benzoylmidocinnamique obtenu par lui.

L'auteur a repris cette question en s'adressant aux acides nitrophényloxyacryliques, qui sont plus stables.

L'acide p.-nitrophényloxyacrylique a été obtenu par Erlenmeyer comme produit accessoire de la préparation de l'acide p.-nitrophényl- α -chlorolactique, au moyen du cinnamate de sodium et de l'acide hypochloreux. Il se produit dans l'action de la potasse alcoolique sur l'acide p.-nitrophényl- α -chlorolactique en solution alcoolique, suivant l'équation

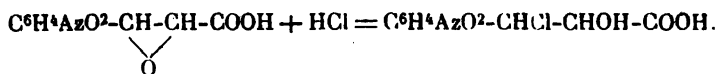


Le mélange, abandonné à lui-même pendant une heure, est versé dans 6 à 8 fois son volume d'eau. L'acide sulfurique détermine la précipitation d'acide p.-nitrophényloxyacrylique, sous la forme de lamelles incolores, que l'eau ne détruit pas à l'ébullition, presque insolubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool bouillant, fondant en se décomposant à 186-188°.

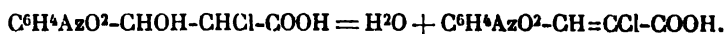
Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 3 parties d'eau, il se forme une petite quantité de résine rouge et de l'acide *paranitrophénylglycérique*, qui cristallise dans l'eau en petites lamelles jaunâtres, assez solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, fusibles à 167-168°. Il se forme en même temps une petite quantité d'aldéhyde p.-nitrophényléthylique.

L'acide p.-nitrophényloxyacrylique est un acide glycidique et non un acide β -hydroxylé (ac. p.-nitro- β -hydroxycinnamique), car, en fixant de l'acide chlorhydrique, il fournit l'acide p.-nitrophényl-

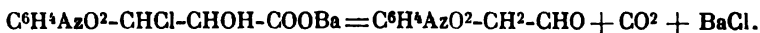
β -chlorolactique, suivant l'équation :



Cet acide p.-nitrophényl- β -chlorolactique, fusible à 167-168°, obtenu par Erlenmeyer (t. 37, p. 13), se distingue à peine, par ses propriétés physiques, de l'acide α . Mais ces deux acides se comportent différemment lorsqu'on les chauffe avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique ou du carbonate de sodium à température élevée. Deux heures de chauffe à 150° avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique de densité 1,1, suffisent pour décomposer complètement l'acide β en acide chlorhydrique, acide carbonique, et en une résine rouge. L'acide p.-nitrophényl- α -chlorolactique, chauffé à 180° avec de l'acide chlorhydrique, ne perd pas d'acide carbonique et fournit un nouvel acide cristallisant en longs prismes, peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 224°. C'est de l'acide p.-nitro- α -chlorocinnamique, formé d'après l'équation :



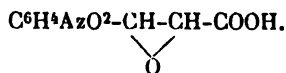
Le p.-nitrophényl- α -chlorolactate de baryum résiste à une ébullition prolongée avec l'eau ; le sel de baryum de l'acide β donne lieu à un dégagement d'acide carbonique et à la formation d'aldéhyde p.-nitrophényléthylique, suivant l'équation :



La réaction est la même que celle qui donne lieu à la formation d'aldéhyde phényléthylique, d'acide carbonique et de chlorure de sodium, lorsqu'on fait bouillir l'acide phényl- β -chlorolactique avec du carbonate de sodium.

L'aldéhyde p.-nitrophényléthylique fond à 85-86°; elle est très soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, et est décomposée par l'ébullition avec l'eau ou le carbonate de sodium.

L'acide p.-nitrophényl- α -chlorolactique, chauffé avec du carbonate de sodium, fournit de l'acide nitrophényloxyacrylique, acide qu'on n'obtient au moyen de l'acide p.-nitrophényl- β -chlorolactique qu'en le traitant par la potasse alcoolique. L'acide obtenu dans ces deux cas est le même, et doit dès lors avoir la constitution :



C'est bien un acide glycidique, l'acide p.-nitrophénylglycidique.

L'acide *o*.-nitrophényloxyacrylique, qu'on obtient en traitant l'acide *o*.-nitrophénylchlorolactique par la potasse alcoolique, ou par le carbonate de sodium, a été aussi obtenu par Morgan (t. 43, p. 334) à l'état de sel d'ammonium, en traitant l'acide *o*.-nitrophénylchlorolactique par l'ammoniaque aqueuse; il a été considéré à tort comme de l'acide *o*.-nitrophénylglycérique. Il fond à 94° et contient 1 molécule d'eau de cristallisation. Sec, il fond à 108°.

Cet acide se combine avec l'acide chlorhydrique et donne l'acide *o*.-nitrophényl- β -chlorolactique, qui se distingue par ses propriétés physiques de l'acide α , qui a servi à préparer l'acide *o*.-nitrophényloxyacrylique. L'acide α cristallise en lames dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, l'acide β cristallise en aiguilles; l'acide α fond à 121-122°, l'acide β à 125-126°. L'acide β se décompose par ébullition avec l'eau, fournissant probablement l'aldéhyde *o*.-nitrophényléthylique.

La constitution des deux acides nitrobromés correspondants, étudiés par Morgan, est la suivante :



Acide *o*.-nitrophényl- β -bromolactique.



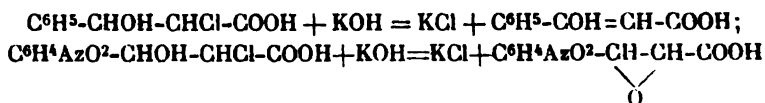
- Acide *o*.-nitrophényl- α -bromolactique.

A. FB.

Sur l'acide phénylglycidique; J. PLÖCHL (*D. ch. G.*, t. 10, p. 3167). — Le travail qui précède établit que les acides ortho- et paranitrophénylacryliques sont des acides glycidiques. L'auteur, contrairement à l'opinion d'Erlenmeyer, est d'avis que l'acide phényloxyacrylique de Glaser est constitué différemment, et que c'est un acide β -hydroxycinnamique; il apporte les faits suivants à l'appui de cette opinion.

Lorsqu'on décompose par l'acide chlorhydrique concentré, à 120-130°, l'acide *p*-nitrobenzoylimidocinnamique, on obtient d'abord l'acide *p*-nitrophénylglycidique de Lipp, puis l'acide chlorolactique qui en dérive, et, comme produit de décomposition de ce dernier, un polymère de l'oxyde de nitrophényléthylène. L'auteur a aussi réussi à obtenir en petite quantité l'acide nitrophénylglycérique de Lipp, en décomposant l'acide paranitrobenzoylimidocinnamique par l'acide sulfurique. Il suit de là que les acides nitrophénylchlorolactiques ne se comportent pas, vis-à-vis de la potasse alcoolique, comme les acides non nitrés; l'acide de Glaser est de l'acide β -hydroxycinnamique; celui qui dérive de l'acide benzoylimidocinnamique est l'acide phénylglycidique. De là les deux réac-

tions suivantes :

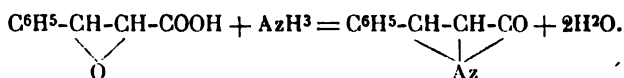


Il y a d'ailleurs bien des exemples du changement apporté dans les réactions des chaînes latérales, par l'introduction du groupe AzO^2 dans le noyau benzénique.

L'auteur cite encore les faits suivants comme preuves de l'exactitude de ses vues.

Son acide phénylglycidique se décompose à l'air humide en donnant de l'essence d'amandes amères, ce qui serait impossible s'il avait, comme le prétend Erlenmeyer junior (t. 47, p. 327), la constitution de l'acide phénylpyruvique. Sa décomposition par l'acide chlorhydrique, à une température élevée, donne un corps fusible à 171°, polymère de l'oxyde de phényléthylène; l'acide phénylpyruvique fournirait, dans ces conditions, l'aldéhyde phényléthylène.

L'action de l'ammoniaque sur l'acide phénylglycidique donne l'anhydride de l'acide imidocinnamique :



L'acide phénylglycidique, abandonné pendant quelques jours avec de l'acide bromhydrique fumant, à la température ordinaire, fournit l'acide phénylpyruvique, qui cristallise dans l'eau chaude en belles lames, fusibles à 160-161°.

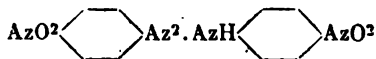
A. FB.

Constitution des dérivés azoïques et diazoïques ;
R. MELDOLA et **F.-W. STREATFIELD** (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3239-3254). — Les auteurs ont démontré précédemment (*Journ. of the Chem. Society Transactions*, 1886, p. 624) que l'atome d'hydrogène du groupe Az^2 . AzH renfermé dans les combinaisons diazo-amidées peut être facilement remplacé par un radical alcoolique, et ont décrit à cette occasion comme type des combinaisons de ce genre le dérivé éthylique de la para-dinitro-diazoamidobenzine.

Les auteurs ont appliqué leur méthode à d'autres combinaisons diazo-amidées, et les résultats obtenus leur permettent d'expliquer le mécanisme de la réaction qui se passe lorsque ces combinaisons sont décomposées par les acides.

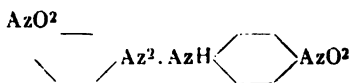
Parmi les phénomènes qui peuvent se produire dans ce cas, l'un, qui demandait particulièrement à être examiné, est la trans-

position intramoléculaire du groupe Az^2-AzH , lorsque les combinaisons qui le renferment sont chauffées avec l'acide chlorhydrique. Si l'on considère la formule du composé qui a fait l'objet du mémoire cité plus haut,



on voit que cette question ne saurait être résolue par l'étude de cette combinaison, puisque les deux côtés de la molécule sont symétriques; on ne pourrait en effet reconnaître en étudiant les produits de décomposition, lequel des noyaux était lié à Az^2 , et lequel l'était à AzH . Les auteurs ont donc dû étudier, dans l'espoir de résoudre cette question, des combinaisons diazo-amidées asymétriques.

I. *Action du chlorure de métanitrodiazobenzine sur la para-nitraniline.* — En ajoutant une solution de chlorure de métanitrodiazo-amido-benzine dans une solution refroidie de chlorhydrate de para-nitraniline, on obtient un précipité jaune qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 211° , en se décomposant en partie; la formule de cette combinaison serait, d'après son mode de formation,



Cette substance, chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique en excès, donne un mélange de para et de méta-nitrochlorobenzine, ainsi que de la para et de la métanitraniline.

Son dérivé éthylique se présente sous la forme de petites aiguilles jaunes, fusibles à 148° en se décomposant, et donne, par l'action de l'acide chlorhydrique, de la méta- et de la para-nitrochlorobenzine, ainsi qu'un mélange d'éthyl-m.- et d'éthyl-p.-nitraniline.

II. *Décomposition du chlorure de diazobenzine par l'acide chlorhydrique.* — Quoique les résultats ci-dessus concordent avec ceux obtenus par d'autres savants (GRIESS, *Bull.*, t. 34, p. 43) (NÖLTING et BINDER, *Bull.*, t. 40, p. 336), ils montrent que la décomposition par l'acide chlorhydrique n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire *a priori*. La présence dans les produits de décomposition des mélanges dont nous avons parlé permet de supposer qu'il y a eu une transposition intramoléculaire dans le groupe $Az^2 \cdot AzH$, et que les principaux produits de décomposition doivent être ou la m.-nitrochlorobenzine et la p.-nitraniline, ou la p.-nitrochlorobenzine et la m.-nitraniline. Les auteurs ont donc jugé nécessaire

d'étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur les nitranilines diazotées, soit seules, soit en présence de nitranilines semblables ou non.

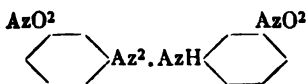
1° La p.-nitraniline, diazotée par la méthode ordinaire et chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique en excès, donne comme produit de décomposition de l'azote, de la p.-nitrochlorobenzine et de la p.-nitraniline;

2° La m.-nitraniline, diazotée et chauffée avec HCl en présence de m.-nitraniline, donne de la m.-nitrochlorobenzine et de la m.-nitraniline;

3° La m.-nitraniline diazotée, chauffée avec HCl en présence de p.-nitraniline, donne un mélange de m. et de p.-nitrochlorobenzine, de m. et de p.-nitraniline.

Il est donc probable que les produits en question sont bien le résultat du premier degré de la série de réactions qui se passent dans la décomposition par l'acide chlorhydrique.

III. *Méta-dinitrodiazoamido-benzine*. — Cette combinaison, découverte par Griess, a été obtenue par l'action de l'azotite de sodium sur la m.-nitraniline en solution acide étendue. Elle se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 194°, et possède la formule de constitution

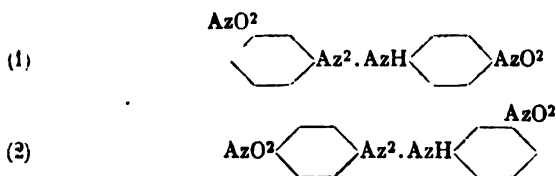


Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle fournit de la m.-nitrochlorobenzine et de la m.-nitraniline.

Son éther éthylique est en aiguilles jaunes fusibles à 119°, et se décompose dans les mêmes conditions en m.-nitrochlorobenzine et éthyl-m.-nitraniline.

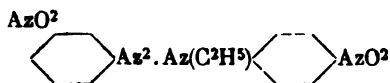
IV. *Identité des combinaisons amidées diazoïques mixtes*. — On sait, d'après Griess (*Bull.*, t. 24, p. 43), que la combinaison diazo-amidée qui se forme par l'action de la diazobenzine sur la toluidine est identique à celle qu'on obtient en faisant agir le diazotoluène sur l'aniline; on sait, en outre, que la diazobenzine donne avec l'acide amidobenzoïque le même dérivé que l'acide diazobenzoïque avec l'aniline; on pouvait donc supposer que le chlorure de p.-nitrodiazobenzine réagissant sur la m.-nitraniline donnerait un composé identique à celui qui se forme par l'action du chlorure de m.-nitrodiazobenzine sur la p.-nitraniline. L'expérience a prouvé l'exactitude de cette hypothèse; les produits sont identiques, et ils

peuvent avoir, suivant leur mode de formation, l'une des deux formules suivantes :



Une transformation isomérique doit avoir lieu dans l'une des deux méthodes de préparation, et il paraît intéressant d'examiner ce point, ce qui permettrait de déterminer auquel des deux noyaux est lié le groupe Az^2 . C'est dans ce but que les auteurs ont étudié l'action des nitranilines diazotées sur les éthylnitranilines.

1° L'action de la m.-nitraniline diazotée sur l'éthyl-p.-nitraniline donne naissance à une substance difficilement soluble dans l'alcool, cristallisable en aiguilles fusibles à 174-175°, et qui, d'après sa formation, est isomère du dérivé éthylique de la dinitrodiazo-amidobenzine qui a été décrit plus haut et qui fond à 148°. Sa formule est très probablement



il se distingue de son isomère par son point de fusion plus élevé et par les produits de décomposition qu'il fournit avec l'acide chlorhydrique, l'éthyl-p.-nitraniline et la m.-nitrochlorobenzine ;

2° En faisant agir la p.-nitraniline diazotée sur l'éthyl-p.-nitraniline, on obtient une p.-dinitro-diazo-éthyl-amidobenzine fusible à 192°, identique à celle qui a été décrite précédemment (*Journ. of chem. Soc. Trans.*, t. 49, p. 630) ;

3° L'action de la p.-nitraniline diazotée sur l'éthyl-m.-nitraniline donne naissance à une substance fusible à 187° ; ce dérivé est très probablement, d'après ses caractères, une combinaison azo-amidée ; en tout cas les auteurs n'ont jamais pu obtenir, dans ces conditions, de combinaison diazo-éthylamidée ;

4° La m.-nitraniline diazotée donne, avec l'éthyl-m.-nitraniline, un composé fusible à 119°, identique à celui qui prend naissance par éthylation de la m.-dinitrodiazo-amidobenzine, et qui a été décrit plus haut.

V. *Dérivés benzyliques.* — Dans le but de généraliser leur méthode de substitution de l'atome d'hydrogène du groupe $\text{Az}^2 \cdot \text{AzH}$

des combinaisons diazo-amidées, les auteurs ont préparé les dérivés benzylques suivants :

1° *P.-dinitrodiazo-benzyl-amidobenzine* par l'action du chlorure de benzyle sur une solution alcoolique du sel de potassium de la p.-dinitrodiazo-amidobenzine. Ce dérivé possède la formule $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{-Az}(\text{C}^7\text{H}^7)\text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}^2$; il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 187°. Chauffé pendant trois à quatre heures en tube scellé avec HCl, il se décompose de la même manière que le dérivé éthylique correspondant. Parmi ses produits de décomposition, la *benzyl-p.-nitraniline* C^6H^4

$\begin{matrix} \text{AzO}^2 \\ \text{AzH} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C}^7\text{H}^7 \\ \text{C}^7\text{H}^7 \end{matrix}$ est facilement soluble dans l'alcool, fusible à 142-143°; c'est une base faible, dont le dérivé nitrosé fond à 107°,5;

2° *M.-dinitrodiazo-benzyl-amidobenzine*, préparée de la même manière que son isomère, est plus facilement soluble dans l'alcool et fond à 142°. Elle donne parmi les produits de décomposition obtenus avec HCl, une *benzyl-m.-nitraniline*, fusible à 107°, et plus basique que son isomère. La *nitrosamine* correspondante se présente sous la forme d'une huile épaisse;

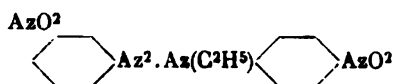
3° *Dérivé benzylque de la combinaison dinitro-diazo-amidée asymétrique*. — Les auteurs ont constaté que le dérivé benzylque de la combinaison qu'on obtient par l'action de la m.-nitraniline diazotée sur la p.-nitraniline, est identique au dérivé benzylque de la combinaison résultant de l'action de la m.-nitraniline sur la p.-nitraniline diazotée. Ce sont des aiguilles jaunes, fusibles à 180°, se décomposant sous l'influence de HCl en benzyl-p. et benzyl-m. nitranilines, ainsi qu'en nitro-chlorobenzines correspondantes.

VI. *Conclusions et considérations théoriques*. — L'identité de la combinaison asymétrique obtenue par l'action de la m.-nitraniline diazotée sur la p.-nitraniline, et de celle qui résulte de l'action de la p.-nitraniline diazotée sur la m.-nitraniline, ne peut s'expliquer que par le passage du groupe Az^2 à la place occupée par le groupe AzH , dans l'une ou l'autre des méthodes de préparation.

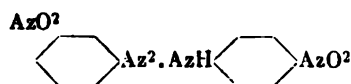
L'étude théorique des dérivés éthyliques dont il a été question dans le mémoire, permet en outre à l'auteur de faire l'hypothèse très vraisemblable que la transposition du groupe Az^2 s'effectue de telle manière que ce groupe se trouve transporté en position para dans l'autre noyau.

En effet, le dérivé éthylique, fusible à 174-175°, obtenu par l'action de la m.-nitraniline diazotée sur l'éthyl-p. nitraniline, est isomère et non identique au dérivé éthylique (fusible à 148°) obtenu par éthylation directe de la combinaison asymétrique.

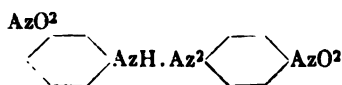
Le dérivé fusible à 174-175° est, d'après ses caractères, une véritable combinaison diazo-amidée; sa formule doit être :



c'est-à-dire, celle du dérivé éthylique de la combinaison inconnue :



La combinaison asymétrique, fusible à 211° (dérivé éthylique, fusible à 148°), sera représentée par contre par la formule suivante :

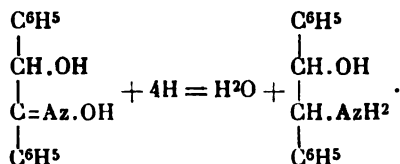


d'où il résulte que lorsqu'on diazote la m.-nitraniline pour la combiner à la p.-nitraniline, le groupe Az^2 passe dans le côté de la molécule qui renferme la p.-nitraniline.

L'auteur suppose, en outre, en s'appuyant sur des considérations théoriques émises par V. Meyer (*D. ch. G.*, t. 14, p. 2447), que cette transposition s'opère en plusieurs phases, et qu'il se forme un produit intermédiaire.

F. R.

Sur la diphényloxéthylamine; H. GOLDSCHMIDT
et **Natalie POLONOWSKA** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 492). — Les acétoximes et les aldoximes, traitées par l'amalgame de sodium, donnent des corps basiques. On pouvait donc prévoir que la diphényloxéthylamine pourrait s'obtenir par réduction de la benzoïn-oxyne



5 grammes de l'aldoxime dissous, dans 30 centimètres cubes d'alcool, sont chauffés à 50° et traités par 100 grammes d'amalgame à 2 1/2 0/0 et 10 grammes d'acide acétique. On sépare le mercure, on ajoute une grande quantité d'eau, et l'on filtre.

Une addition d'ammoniaque au liquide filtré produit un précipité blanc, cristallin insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool bouillant.

Ce corps est la base cherchée $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CHOH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-CHAzH}^2 \end{array}$, fusible à 161°.

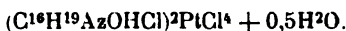
Le chlorhydrate est en longues aiguilles très solubles, fusibles à 210° en se décomposant; le chloroplatinate $(\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{AzOHCl})^2\text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ est formé de lamelles jaune d'or.

L'acétate est en prismes éclatants fondant à 156°.

La base, traitée par l'anhydride acétique, se transforme en diacétyldiphényloxéthylamine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-O-CO}\cdot\text{CH}^3 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-AzH-COCH}^3 \end{array}$ fusible à 159° et ne présentant plus de propriétés basiques.

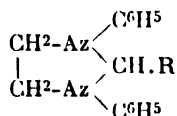
Une solution alcoolique de diphényloxéthylamine, traitée par l'iodure de méthyle, donne une base tertiaire $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CHOH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-CHAz}(\text{CH}^3)^2 \end{array}$ que l'éther abandonne en longues aiguilles blanches, fusibles à 108-110°.

Son chloroplatinate répond à la formule



La réduction de la β -diphénylglyoxime $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CAzOH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-CAzOH} \end{array}$ a conduit les auteurs à la découverte d'une base dont l'étude n'est pas terminée, et qui doit être la diphényléthylènediamine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-AzH}^2 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-AzH}^2 \end{array}$ CH. C.

Produits de condensation de l'éthylènaniline avec les aldéhydes ; F. MOSS (D. ch. G., t. 30, p. 732). Ces produits répondent à la formule générale



et s'obtiennent en chauffant au bain-marie, ou à une température un peu plus élevée (110°), molécules égales des corps mis en réaction.

Ils sont tous attaquables par les acides étendus qui les dédoublent en leurs composants.

1° *Aldéhyde benzoïque et éthylènaniline.* — Le corps obtenu $\text{C}^{21}\text{H}^{20}\text{Az}^2$ est en aiguilles incolores fusibles à 137°. Il distille sans décomposition.

2° *Aldéhyde cuminique.* — Le produit brut est sirupeux ; un

traitement à l'alcool l'amène à l'état de longues aiguilles blanches fondant à 124-125° et répondant à la formule $C^{24}H^{26}Az^2$.

3° *Aldéhyde salicylique*. — On fait cristalliser le produit obtenu dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et d'éther de pétrole.

Il se forme alors des aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 116° et contenant $C^{21}H^{20}Az^2O$. L'alcool étendu peut les dédoubler partiellement dans les corps primitifs.

4° *Aldéhyde anisique*. — On obtient des prismes incolores fusibles à 164° ayant pour formule $C^{22}H^{22}Az^2O$.

5° *Aldéhyde isobutylique*. — On obtient le corps $C^{18}H^{22}Az^2$ en grosses aiguilles incolores fondant à 95°.

6° *Cenanthol*. — Le produit formé $C^{31}H^{32}Az^2$ est très soluble dans l'éther, très peu dans la benzine et l'éther de pétrole. L'alcool absolu l'abandonne à l'état de longues aiguilles brillantes fusibles à 79°.

CH. C.

Contribution à l'étude de l'homoorthophtalimide;
S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1198). — L'auteur a indiqué (*Bull.*, t. 47, p. 132) une méthode qui permet, par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution alcaline d'homoorthophtalimide, de substituer dans la molécule de cette dernière deux ou trois groupes méthyle à volonté. Il se propose aujourd'hui de déterminer la position de ces groupes méthyle dans la molécule des corps qui prennent naissance.

La triméthylhomophtalimide a un groupe méthyle attaché à l'azote, car, chauffée avec de l'acide chlorhydrique et concentré, elle se dédouble en un corps $C^9H^4(CH^3)_3O^3$ fondant à 82,5-83° et chlorhydrate de méthylamine. On l'obtient d'ailleurs en traitant l'homoorthophtalméthylimide (obtenue par la méthylamine et l'acide homophtalique) par l'iodure de méthyle et la potasse. Ce qui prouve que la di et la triméthylhomophtalimide ne diffèrent que par le groupe méthyle lié à l'azote.

La diméthylhomophtalimide qu'on obtient souillée de triméthylhomophtalimide dont il est assez aisé de la débarrasser, fond à 119-120° et bout à 318°,5 sans décomposition.

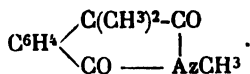
La triméthyl-homophtalimide fond à 102-103° et bout à 294°,5.

Quant à la combinaison $C^9H^4(CH^3)_3O^3$ qu'on obtient dans le traitement par HCl de la di et de la triméthylhomophtalimide, c'est de l'anhydride phtalique diméthylé. Il fond à 82,5-83° et bout à 311-312°. Chauffé avec la potasse il s'y dissout en donnant un sel dipotassique.

tassique qui, décomposé par l'acide sulfurique, fournit l'acide hydraté.

Cet anhydride, chauffé avec de la chaux sodée, fournit une huile consistant en isopropylbenzine, ce qui prouve que les deux groupes méthyle étaient dans la chaîne latérale.

D'où, pour la triméthylorthohomophthalimide la formule



L'auteur décrit ensuite la formation de sodium-homophthalimide, d'un acide homoorthophthalamique et de l'éther méthylique de ce dernier.

Il a montré la grande facilité substitutive du groupe méthylène dans l'homophthalimide, en traitant ce corps par l'aldéhyde benzoïque : il y a condensation avec départ d'une molécule d'eau. Il

se forme le corps $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C=CH-C}^6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{cases} \text{---} \text{AzH}$, qui fond à 173°-174°.

L'homophthalimide réagit sur le chlorhydrate de diazobenzol en donnant l'homo-o.-phtalimidazobenzol qui fond à 258-260° et cristallise en aiguilles jaune-orangé.

L. BV.

Action du sulfure phosphorique sur la benzophénone ; F. JAPP et J. RASCHEN (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 478). — Les auteurs ont fait réagir ces deux composés à 100° et à 140-150°. En chauffant à 100° et pendant seize heures de la benzophénone avec douze fois son poids de sulfure phosphorique, on obtient une masse qui devient verte, puis bleue. On la décompose par l'eau, et on fait bouillir le résidu insoluble avec de l'alcool. Ce dissolvant dépose par refroidissement une substance qu'on redissout dans la benzine. L'évaporation spontanée de la benzine donne des cristaux blancs d'un composé ($\text{C}^{26}\text{H}^{22}\text{S}^2$) présentant les propriétés du corps décrit par Engler et obtenu dans les mêmes conditions.

En chauffant la benzophénone à 140-150° avec le double de son poids de sulfure phosphorique et décomposant ensuite par l'eau, on obtient une substance insoluble dans l'alcool, mais soluble dans la benzine. On la purifie par cristallisation dans cette dernière. Elle fond alors à 226-227° et sa formule est $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{P}^2\text{S}^2$. En oxydant ce composé par une solution bouillante d'acide chromique dans l'acide acétique cristallisable, on régénère la benzophénone.

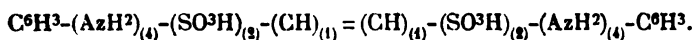
Il n'y a donc pas de substitutions de soufre et de phosphore dans les groupes phényles.

X. R.

Sur le diamidostilbène et l'acide diamidostilbène-disulfonique; F. BENDER et G. SCHULTZ (*D. ch. G.*, t. 10, p. 3234). — En reprenant l'étude de l'action de la potasse ou de la soude, en présence de poudre de zinc, sur l'acide p-nitrotoluène-o-sulfonique, déjà faite par Neale (t. 35, p. 469), les auteurs ont constaté, qu'à côté de l'acide p-toluidine-o-sulfonique produit par réduction de l'acide azotoluènesulfonique, il se forme un autre acide moins soluble, l'acide *diamidostilbènesulfonique*.

On dissout 50 grammes de para-nitrotoluène-o-sulfonate de sodium dans l'eau bouillante, et on ajoute peu à peu 100 centimètres cubes de soude à 33 0/0. On ajoute ensuite de l'eau, et 50 grammes de poudre de zinc, et on fait bouillir jusqu'à ce que le liquide décoloré ne se recoloré plus à l'air. On filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique qui forme un précipité jaune qu'on lave et qu'on sèche.

Cet acide est presque insoluble dans l'eau; lorsqu'on traite une solution bouillante d'un de ses sels par l'acide chlorhydrique étendu, il se sépare sous la forme d'aiguilles microscopiques. Ses sels sont très solubles dans l'eau. Il répond à la formule $C^{14}H^{16}Az^2S^2O^6$. Le traitement par une solution normale de soude, et l'analyse du sel de calcium, qui contient $7H^2O$, montre que cet acide renferme deux groupes SO^3H ; le traitement au nitrite de sodium montre qu'il renferme deux groupes AzH^2 . Si de plus on fait bouillir son dérivé hydraziné avec du sulfate de cuivre, on obtient l'acide sulfoné du carbure qui entre dans sa constitution. Cet acide sulfoné, distillé sur de la chaux sodée, fournit un corps blanc, cristallisant dans l'alcool en lamelles fusibles à 121° , qui n'est autre que du *stilbène*; son bromure, cristallisé en longues aiguilles, fond, en se décomposant, à 237° . On a donc affaire à l'acide *diamidostilbènesulfonique* :



Les auteurs se sont demandé si le p-nitrotoluène ne pourrait pas fournir, par une réaction analogue, du diamidostilbène. En réduisant par le chlorure d'étain le produit de condensation obtenu en traitant le p-nitrotoluène par le méthylate de sodium, Klinger (t. 41, p. 508) a obtenu une base fusible à 227° , qu'il considère comme du *diamidobenzyltoluène*, et qui est le di-p-amidostilbène. C'est ce que les auteurs ont constaté en préparant cette base par

le procédé de Klinger, et le diamidostilbène par réduction du dinitrostilbène obtenu au moyen du chlorure de p-nitrobenzyle, et en comparant les deux bases ainsi préparées; ils ont reconnu leur identité. Les deux corps donnent le stilbène quand on les traite par le nitrite d'éthyle; leur dérivé acétylé fond à 312°.

En somme, les condensations du p-nitrotoluène et de l'acide p-nitrotoluènesulfonique sont analogues et fournissent des dérivés azoïques ou oxyazoïques du stilbène. L'acide diamidostilbène-disulfonique et l'acide tolidine-disulfonique (hydrazotoluènesulfonique de Neale) fournissent des matières colorantes de propriétés tout à fait différentes.

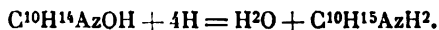
A. FB.

Recherches sur le carvol; H. GOLDSCHMIDT et E. KISSER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 486). — La phénylhydrazine se combine directement au carvol $C^{10}H^{14}O$.

Le produit obtenu $C^{10}H^{14}Az^2HC^6H^5$ est attaquant, en solution alcoolique, par l'amalgame de sodium. Il se forme de l'aniline et des traces d'une base nouvelle constituant probablement la carvylamine.

Cette base peut se préparer plus sûrement en dissolvant 4 grammes de carvoxime $C^{10}H^{14}AzOH$ dans 45 centimètres cubes d'alcool et traitant par 200 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0. Il faut, de plus, ajouter peu à peu, 20 grammes d'acide acétique.

Au bout de trois heures, on sépare le mercure, on étend la solution de plusieurs volumes d'eau, et l'on épuise par l'éther. La solution aqueuse est additionnée de soude caustique jusqu'à trouble persistant. On épuise de nouveau par l'éther qui, séché sur de l'hydrate de potassium, puis évaporé, laisse un résidu huileux passant dans le vide, de 160 à 190°. Ce résidu constitue la carvylamine formée d'après l'équation



Le chlorhydrate $C^{10}H^{14}AzHCl$ est une poudre blanche cristalline fusible à 180° en se décomposant.

Traitée par le chlorure de benzoyle, la carvylamine donne des aiguilles blanches fusibles à 169°; son chlorhydrate traité par l'azotite de sodium, se transforme en carvol $C^{10}H^{15}OH$.

En faisant passer dans du carvol pur un courant d'acide chlorhydrique bien desséché, on obtient une huile constituant l'hydrochlorocarvol $C^{10}H^{15}ClO$.

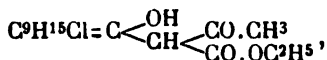
Ce composé s'unit à l'hydroxylamine pour donner l'hydrochlorocarvoxime $C^{10}H^{15}Cl = AzOH$ fusible à 132°.

Avec la phényldrazine, il donne de petits prismes fusibles à 137°, ayant pour formule $C^{10}H^{15}ClAz^3HC^3H^5$.

Un mélange de carvol et d'éther acétylacétique, soumis pendant une heure environ à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique, donne une masse épaisse que l'on traite par l'eau, puis par l'éther.

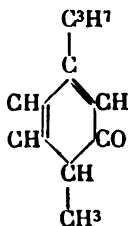
Ce solvant, évaporé, laisse comme résidu une huile baignant un corps cristallin insoluble dans l'éther de pétrole, ce qui permet de le purifier facilement.

Ce corps fond à 146° et renferme $C^{16}H^{25}ClO^4$. Sa constitution pourrait peut-être s'exprimer par la formule



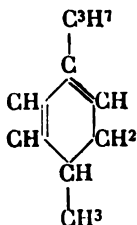
ce qui en ferait un produit de condensation de l'hydrochlorocarvol et de l'éther acétylacétique, prenant naissance en quelque sorte de la même façon que l'aldol; cependant ce corps ne réagit pas sur le chlorure d'acétyle, ce qui semble montrer qu'il ne contient pas d'hydroxile.

L'auteur termine en proposant pour le carvol la formule



ce qui fixe également la constitution d'un terpène, le limonène que Tilden et Shenstone, Goldschmidt et Zurrer ont déjà rattaché au carvol.

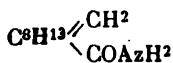
Ce carbure sera



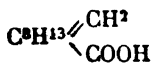
CH. C.

Dérivés de la camphoroxime; H. GOLDSCHMIDT
(*D. ch. G.*, t. 30, p. 483). — Ce travail est une discussion des conclusions auxquelles sont arrivés MM. Leuckart et Bach (*Bull.*, t. 47, p. 616).

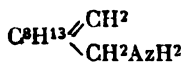
L'auteur donne les formules de constitution suivantes :



Isocamphoroxime.



Acide campholénique.



Camphylamine.

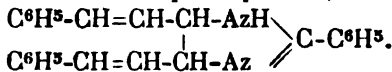
On peut dériver de cette dernière base un alcool camphylrique $\text{C}^8\text{H}_{13} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CH}^2\text{OH} \end{array}$ dont l'étude n'est pas encore terminée. CH. C.

Action des aldéhydes et de l'ammoniaque sur le benzile; F. JAPP et W. PALMER WYNNE (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 462). — Le benzile $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CO-C}^6\text{H}_5$ donne avec l'ammoniaque et l'aldéhyde éthylique, de la méthyldiphénylglyoxaline

$\text{C}^6\text{H}_5\text{-C-AzH} \begin{array}{l} \diagup \text{C-CH}^3 \\ \diagdown \text{C-Az} \end{array}$; l'aldéhyde isovalérique donne une réaction semblable.

L'aldéhyde cinnamique donne deux réactions; une partie agit d'une façon analogue à l'acide salicylique (voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 44, p. 341) et fournit le composé

$\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH=CH-CH-AzH-CO-C}^6\text{H}_5$
Ce dernier, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, donne de l'acide benzoïque et la base



Une autre portion de l'aldéhyde cinnamique fournit du cinnimabenzile ($\text{C}^{37}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^3$).

Le cinnimabenzile, traité à froid par une solution de potasse dans l'alcool méthylique, donne du cinnidimabenzile ($\text{C}^{30}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^2$).

En faisant bouillir le cinnimabenzile avec de l'acide sulfurique, il se dédouble en benzilimide ($\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$) et aldéhyde cinnamique.

X. R.

Sur l'imabenzile; F. JAPP et W. PALMER WYNNE (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 473). — En saturant de gaz ammoniac une solution alcoolique de benzile, on obtient au bout de vingt-quatre heures un dépôt d'imabenzile ($\text{C}^{35}\text{H}^{28}\text{Az}^2\text{O}^3$); 3 molécules de benzile donnent 1 molécule d'imabenzile et 1 molécule d'acide benzoïque.

L'imabenzile fond à 194°. Les auteurs ont étudié l'action qu'exerce sur lui l'acide sulfurique concentré et dilué. L'acide sulfurique concentré et froid dédouble l'imabenzile en benzilam ($\text{C}^{21}\text{H}^{15}\text{AzO}$), aldéhyde et acide benzoïques.

L'acide sulfurique dilué et chaud le dédouble en benzilimide ($C^{11}H^{17}AzO^2$) et benzile ($C^{14}H^{10}O^2$).
X. R.

Notes diverses; R. MELDOLA (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2683). — *Préparation de la dinitronaphtylamine.* — On acétyle de l' α -naphtylamine pure en la faisant bouillir pendant quelques heures avec un excès d'acide acétique. Puis on ajoute la quantité théoriquement nécessaire d'acide azotique ($D=1,5$) étendu d'acide acétique; on chauffe le mélange jusqu'à ce que la réaction soit terminée, et on verse le tout dans l'eau froide. Le dérivé dinitré se dépose sous la forme d'une masse cristalline jaune, qu'on lave à l'eau froide et qu'on dissout par petites portions dans l'acide sulfurique concentré. On chauffe pour achever la réaction, s'il est nécessaire, et en versant la masse dans l'eau froide, on obtient un précipité orangé de dinitronaphtylamine, qu'on lave bien à l'eau et qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Le rendement est presque théorique.

m.-Nitrophénylazodiméthylaniline



Ce corps a été décrit par MM. Staedel et Bauer (*t. 47*, p. 515); l'auteur réclame la priorité de son étude et renvoie à la description qu'il en a donnée en 1884, page 120 du *Journ. Chem. Soc. Trans.*

A. FB.

Sur les acides naphtoïques; A.-G. ECKSTRAND (*D. ch., G. t. 30*, p. 219). — L'auteur a décrit dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 47, p. 536) un acide obtenu par réduction, au moyen de l'hydrogène sulfuré, de l'acide dinitro-naphtoïque fusible

à 265°; il lui avait attribué la formule $CO^2H.C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} \diagup Az \\ | \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} O^2$, mais

de nouvelles expériences sembleraient prouver que cet acide renferme du soufre et qu'il posséderait plutôt la formule $C^{13}H^{18}Az^2SO^6$

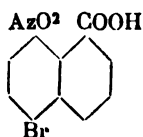
dans laquelle trois groupes $CO^2H.C^{10}H^5 \begin{smallmatrix} \diagup Az \\ | \\ \diagdown Az \end{smallmatrix}$ seraient réunis par un atome de soufre.

Acide dinitro- α -naphtoïque fusible à 218°. — Lorsqu'on chauffe légèrement l'acide mononitro- α -naphtoïque fusible à 239° avec de l'acide azotique fumant, il se forme, outre les deux acides dinitro-naphtoïques dont il a été question précédemment, et dont les points de fusion sont 265° et 215°, un troisième acide fusible à 218°. Cet acide se trouve, en même temps que son isomère fusible

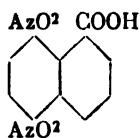
à 215°, dans l'acide azotique filtré de l'acide fusible à 265°. On sépare les deux isomères en saturant leur solution alcoolique par de l'acide chlorhydrique gazeux ; l'un des acides se transforme en éther éthylique, tandis que l'autre reste intact. En faisant digérer avec de l'ammoniaque le produit qui s'est séparé et précipitant la solution obtenue par l'acide chlorhydrique, on recueille l'acide dinitro- α -naphtoïque qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Cet acide se présente sous la forme de cristaux jaunes fusibles à 218°. Son éther éthylique, préparé par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent, cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 129°.

Son sel de calcium $(C^{10}H^5(AzO^2)_2CO^2)_2Ca + 7H^2O$ cristallise en aiguilles jaunes.

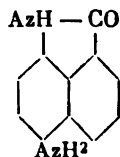
L'acide dinitronaphtoïque ressemble beaucoup à l'acide mononitro- α -naphtoïque fusible à 215°, lequel reste également inattaqué lorsqu'on fait passer de l'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique. En considérant que l'acide bromonitro- α -naphtoïque de la formule



se comporte de même, on peut supposer que l'acide dinitro- α -naphtoïque aurait la formule de constitution semblable



Cette hypothèse est du reste justifiée par l'examen de son produit de réduction qui n'est autre qu'un *amidonaphtostyrile* dont la constitution a été établie d'une manière certaine



(Bull., t. 47, p. 223).

Action de l'hydroxylamine sur les naphtostyriles. — Possédant une certaine quantité de naphtonitriles α et β , l'auteur a préparé les dérivés suivants :

α -Naphtamidoxime. — On dissout du chlorhydrate d'hydroxylamine dans une petite quantité d'eau et on neutralise par du carbonate de sodium; on introduit dans la quantité de cette solution, représentant 1 molécule d'hydroxylamine, 1 molécule d' α -naphtonitrile et la quantité nécessaire d'alcool pour dissoudre le tout, puis on chauffe au bain-marie pendant dix à douze heures. On distille l'alcool et on reprend le résidu huileux par l'acide chlorhydrique étendu; une partie du produit se dissout tandis que le reste est très difficilement soluble. La solution de cette dernière partie laisse déposer, par le refroidissement, des feuillettes fusibles à 202° d' α -naphtamide. En ajoutant à l'alcool filtré de l'ammoniaque, on obtient un précipité cristallin de *naphtamidoxime* qui, après purification, fond à 148-149°. La *naphtamidoxime* $C^{10}H^7C \begin{smallmatrix} \diagup AzOH \\ \diagdown AzH^3 \end{smallmatrix}$ est douée de propriétés basiques; son chlorhydrate se présente sous la forme d'aiguilles fusibles à 160°.

Elle donne par l'action de l'anhydride acétique l' α -naph tazoxime-éthényle $C^{10}H^7C \begin{smallmatrix} \diagup AzO \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} \gg C.CH^3$, aiguilles incolores fusibles à 36°.

α -Naphtoyl- α -naphtamidoxime $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzOH \\ \diagdown AzH \end{smallmatrix}.COC^{10}H^7$. — Ce composé s'obtient par l'action du chlorure d' α -naphtoyle sur l' α -naphtamidoxime; il fond à 228°, il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique et il est probable qu'il n'est pas doué de propriétés basiques. Il se forme dans cette même réaction de l'acide α -naphtoïque.

β -Naphtamidoxime. — Cette combinaison qui a été préparée de la même manière que son isomère fond à 160° environ, et paraît être plus facilement attaquée par l'eau bouillante. Son chlorhydrate fond à 178°, et cristallise en longues aiguilles.

La β -naphtamidoxime fournit, par l'action de l'anhydride acétique, la β -naph tazoxime-éthényle fusible à 87° et, par l'action du chlorure de naphtoyle, la $\beta\beta$ -naph tazoxime $C^{10}H^7C \begin{smallmatrix} \diagup AzO \\ \diagdown Az \end{smallmatrix} \gg C.C^{10}H^7$, fusible vers 175°; il se forme en même temps dans cette dernière réaction une petite quantité d'acide β -naphtoïque.

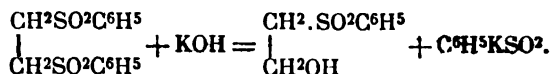
F. R.

Sur les naphténylamidoximes et leurs dérivés; E. RICHTER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 227). — L'auteur a transformé depuis longtemps les naphtostyriles en naphténylamidoximes correspondantes et a entrepris l'étude de leurs dérivés. Les récents travaux d'Eckstrand sur le même sujet l'engagent à publier ses résultats. Outre les dérivés déjà décrits par ce savant et qui ont été obtenus,

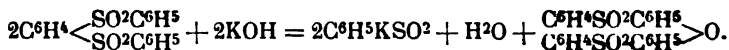
avec les mêmes caractères, dans des conditions un peu différentes, l'auteur a préparé dans la série β : le dérivé *benzoylique*, fusible à 179°; le dérivé *acétylique*, fusible à 154°; l'*éther éthylique*, fusible à 74-75°; l'*éthylidène-naphténylamidoxime*, fusible à 121-122°; et dans la série α le dérivé *acétylique*, fusible à 129°.

F. R.

Action de la potasse sur la phénylène-métadi-phénylsulfone; préparation de l'éther diphenyl-sulfonephénylique; R. OTTO et A. RÖSSING (D. ch. G., t. 30, p. 185). — Les disulfones qui contiennent les groupes SO_2R liés au même atome de carbone, présentent une stabilité remarquable vis-à-vis de la potasse; mais il n'en est pas de même lorsque ces groupes sont liés à deux carbones différents. Ainsi, l'éthylènediphénylsulfone est décomposée par une solution alcaline très faible suivant la formule

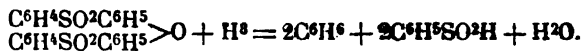


La phénylène-métadiphénylsulfone, traitée à 160-170° en tubes scellés par la potasse alcoolique, ne se décompose pas en alcool phénylsulfonephénylique et benzinesulfinate; il y a élimination d'eau et formation d'éther diphenylsulfonephénylique :



Cet éther est en aiguilles fusibles à 69-70°, solubles dans l'alcool, l'éther et la benzène.

L'amalgame de sodium décompose sa solution alcoolique suivant l'équation.



Enfin, l'ammoniaque aqueuse ne l'attaque pas, même en tubes scellés.

CH. C.

Sur les rapports du pétrole avec les carbures d'hydrogène des goudrons de lignite et des goudrons de houille; G. KRÄMER et W. BÖTTCHER (D. ch. G., t. 30, p. 595). — Les auteurs ont reconnu dans ces différentes huiles la présence de deux espèces de carbures d'hydrogène saturés. Les uns ne sont pas altérés par les acides minéraux concentrés; les seconds, au contraire, donnent dans les mêmes

conditions des dérivés sulfonés et nitrés. Les auteurs ont fait des hexahydrures aromatiques; ils font suivre le récit de leurs expériences de considérations théoriques.

L. BV.

Sur l'huile essentielle des feuilles du limettier (*citrus limetta*) ; F. WATTS (*J. of chem. Soc.*, t. 49, p. 316). — Cette huile, extraite par la vapeur d'eau est modérément soluble dans l'alcool. Sa densité est de 0,8777.

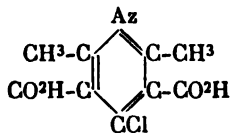
Elle commence à distiller à 170°. Les premières portions contiennent un hydrocarbure bouillant à 176-177°, sans action sur la lumière polarisée. Cet hydrocarbure ne diffère du citrène que par son action sur la lumière polarisée. Dans les premières fractions, il y a probablement aussi une petite quantité de terpinol.

A 220-230°, il passe une acétone qui, oxydée par le mélange chromique, a donné des acides acétique et pélargonique. C'est donc de l'acétone méthylnonylique. Enfin au-dessus de 280°, passe une huile fluorescente, de consistance visqueuse et ayant l'apparence du colophène. Cette substance se produit, en partie au moins, pendant la distillation.

X. R.

Dérivés de la lutidine tirés de l'acide lutidonedicarbonique ; M. CONRAD et W. EPTEN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 162). — L'acide lutidinedicarbonique est distillé au rouge sombre avec douze fois son poids de poudre de zinc. On recueille les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. On ajoute un excès de potasse; il se précipite une huile que l'on distille dans la vapeur d'eau. Cette huile, qui possède l'odeur caractéristique des bases pyridiques, est identique à l' $\alpha\alpha$ -diméthylpyridine, qu'Epten a préparée à l'aide de l'acide $\alpha\alpha$ -diméthylpyridinetricarbonique.

Acide chlorolutidinedicarbonique. — On obtient cet autre dérivé de la série pyridique



par l'action du pentachlorure de phosphore mêlé d'un peu d'oxychlorure sur l'acide lutidonedicarbonique. On chauffe au bain d'huile à 140° tant qu'il y a dégagement de HCl. Il fond à 224° en se décomposant.

Chlorolutidine. — On répète la préparation précédente en partant du lutidone. C'est un liquide qui bout sans décomposition à 178°.

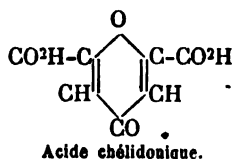
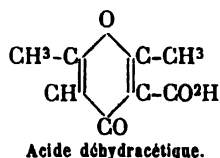
Le chlorhydrate cristallise en fines aiguilles; le chloroplatinate se décompose à 225° sans fondre. Le chloraurate est jaune clair, le chloromercurate fond à 155°.

En suspension dans l'eau, la chlorolutidine donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante. Le picrate fond à 150-156°. Le sulfate de cuivre donne un précipité bleu soluble dans un excès de base.

Chauffée avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium à 150-160°, elle produit une huile qui bout à 207° et qui n'est autre que l'éthoxylutidine.

Phénylamidolutidine. — Chauffée en tube pendant une heure à 190° avec de l'aniline, la chlorolutidine se transforme en phénylamidolutidine. Elle bout sans décomposition à 335-338°.

L'ensemble de ces travaux contribue à établir les formules de constitution des acides déhydracétique et chélidonique

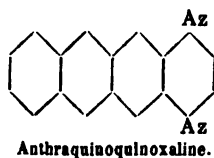
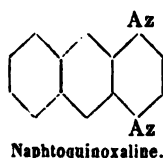
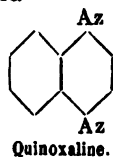


L. BV.

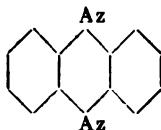
Nomenclature de la série de la quinoxaline; O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 21). — L'auteur propose de réserver le nom de quinoxaline aux composés qui contiennent le noyau



à l'extrémité d'une chaîne de noyaux hexagonaux ou pentagonaux; ainsi il appellera



Au contraire, les corps qui contiennent ce même noyau au milieu d'une chaîne d'autres noyaux porteront le nom générique d'azines. Le plus simple sera la phénazine

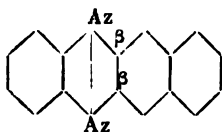


en abrégéant $C^6H^4 = Az^2 = C^6H^4$, puis viennent

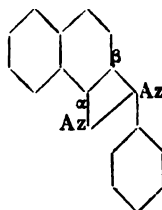
$C^6H^4 = Az^2 = C^{10}H^6$ naphthazine,
 $C^7H^6 = Az^2 = C^{10}H^6$ tolunaphthazine,
 $C^6H^4 = Az^2 = C^{14}H^8$ phénanthrazine,
 $C^{14}H^8 = Az^2 = C^{10}H^6$ naphthophénanthrazine,
 $C^{10}H^6 = Az^2 = C^{10}H^6$ dinaphthazine, etc.

Le corps obtenu en partant de la rétène-quinone et de l'ortho-phénylène-diamine sera la rétazine $C^{18}H^{16} = Az^2 = C^6H^4$; en remplaçant la rétène-quinone par l'isatine, on aura l'indazine.

Les deux combinaisons



et



seront la $\beta.\beta$ -naphthazine et l' $\alpha.\beta$ -naphthazine.

L. BV.

Acide nitro- α -thiophénique; M. RÖMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 116). — On obtient cet acide en introduisant peu à peu l'acide α -thiophénique dans de l'acide azotique concentré, chauffé à 50° jusqu'à dissolution de l'acide; on élève ensuite la température jusqu'à une faible ébullition et on la maintient pendant cinq à dix minutes. Une partie de l'acide nitré se dépose par le refroidissement sous forme d'huile et le reste est extrait par l'éther; l'éther étant évaporé, l'huile qui s'est déposée se concrète peu à peu et on purifie l'acide par cristallisation dans l'eau.

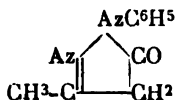
L'acide nitro- α -thiophénique $C^6H^3S \begin{smallmatrix} COOH \\ AzO^2 \end{smallmatrix}$ cristallise sous trois formes différentes : l'auteur a trouvé pour l'une des modifications, le point de fusion de 145-146°, et pour un autre celui de 125°.

L'acide nitrothiophénique est facilement soluble dans l'alcool et sa solution, additionné d'une petite quantité de lessive de soude, donne une coloration rouge qui disparaît par l'addition d'une plus grande quantité de réactif.

Son sel d'argent cristallise en aiguilles incolores, son éther éthyl-ique en aiguilles fusibles à 70-71°

F. R.

Sur une transformation de la cinnamylhydrazine; L. KNÖRR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1107.) — L'action de la phénylhydrazine sur les β -diacétones conduit à des bases pyrazoliques non oxygénées; si on remplace les diacétones par des acides β -acétoniques, par l'éther acétylacétique par exemple, on obtient un dérivé oxygéné du pyrazol, la 1-phényl-3-méthylpyrazolone :

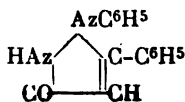


L'auteur a voulu étudier l'action des acides non saturés de la série acrylique sur la phénylhydrazine.

La chaleur transforme la cinnamylphénylhydrazine en une substance à point d'ébullition élevé, de composition $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}$, qui prend naissance d'après l'équation :



Ce produit est vraisemblablement la 1.5-diphényl-3-pyrazolone :



On obtient la cinnamylhydrazine en chauffant la phénylhydrazine avec de l'acide ou de l'éther cinnamique à 190°. Le rendement n'est satisfaisant que quand l'acide cinnamique est pur. Elle fond à 183°.

Quand on la chauffe dans un petit ballon, il se produit soudain une vive réaction et il distille vers 300° une huile qui se prend en cristaux; ces cristaux repris par l'éther fondent à 251°.

C'est un corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, soluble dans les alcalis et les acides. Il cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles d'un vert fluorescent.

L'auteur continuera ses recherches sur les autres acides de la série acrylique.

L. BV.

Sur la thalline; F.-A. FLÜCKIGER (*Zeits. f. Kryst.*, t. 12, p. 155 et 157). — Cet alcaloïde artificiel, découvert en 1884 par M. Skraup à Vienne, est employé actuellement, à l'état de sulfate, tannate ou tartrate, comme fébrifuge et succédané de l'anti-pyrine.

On part de l'oxyméthylquinoléine ou paraquinanisol $C^9H^6(OCH^3)Az$; on prépare un dérivé nitré et un dérivé amidé de ce quinanisol et on chauffe ces deux produits simultanément à 155° avec de la glycérine et de l'acide sulfurique. Il y a fixation de 4 atomes d'hydrogène et formation de *tétrahydroquinanisol* ou *tétrahydroparaméthyl oxyquinoléine* $C^9H^6.H^4Az(OCH^3)$; pour abrégé, on a appelé ce produit *thalline*: on le fabrique actuellement avec un brevet à la *Badische Aniline- und Sodafabrik* de Stuttgart.

Le sulfate $(C^9H^6.H^4AzOCH^3)_2H^2SO^4 + 2H^2O$ est soluble dans 5 parties d'eau et cristallise assez difficilement; le tartrate $C^9H^6.H^4AzOCH^3.C^4H^6O^6$, soluble à 15° dans 10 parties d'eau, peut s'obtenir en beaux cristaux; le tannate est amorphe.

La thalline fond à 40° ; après refroidissement, la matière reste susfondue, puis se prend en masse radiée. Au contact de l'air, elle se colore rapidement en brun; il en est de même de ses sels; chauffée longtemps au bain-marie, elle s'altère et se change en un goudron à odeur piquante. La thalline peut s'obtenir cristallisée par refroidissement de sa solution aqueuse ou encore de sa solution dans le pétrole léger. On recueille aisément la thalline de sa solution aqueuse en rendant celle-ci alcaline et agitant avec de l'éther ou du chloroforme.

Les solutions de thalline se colorent en vert par l'addition de chlorure ferrique; cette réaction est encore visible avec une liqueur étendue au $\frac{1}{50000}$.

M. Th. Liweh a étudié les formes cristallines de la base libre (d'une solution aqueuse) et du tartrate.

La thalline forme des cristaux appartenant au système orthorhombique; il y a tendance marquée à l'antihémiédrie, en sorte que l'aspect du cristal est tétraédrique; on a $a : b : c = 0.9412 : 1 : 1.0307$.

Le tartrate forme des tables rectangulaires du système orthorhombique, atteignant quelques millimètres. L'aplatissement a lieu suivant p avec les biseaux a^1 et e^1 . On a $a : b : c = 0.4843 : 1 : 1.5438$.

L. B.

Sur une synthèse de bases pyridiques; J. PLÖCHL; (*D. ch. G.*, t. 20, p. 722). — Quand on fait agir une aldéhyde, une

acétone, un acide aldéhydique ou acétonique sur le chlorhydrate d'une amine primaire, on obtient un dérivé de la quinoléine; en remplaçant ce chlorhydrate par celui d'ammoniaque à haute température, l'auteur a obtenu un dérivé pyridique.

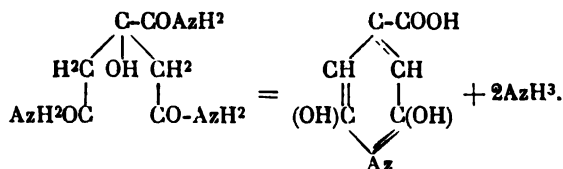
La paraldehyde donne une collidine, l'aldéhyde propionique la parvoline de Waage.

La méthode semble générale et l'auteur exprime le désir qu'on lui en abandonne l'étude pendant quelque temps.

Les rendements ne sont jamais bien bons, car il se forme en même temps différentes amines.

L. BV.

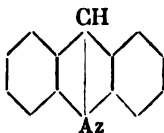
Transformation de l'acide citrique en dérivés pyridiques et constitution de la pyridine; S. RUHE-MANN (*D. ch. G.*, t. 90, p. 799). — Behrmann et Hofmann ont transformé l'amide de l'acide citrique par l'action de l'acide sulfurique en un dérivé de la pyridine, l'acide citrazinique; la réaction est :



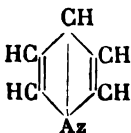
Par la transformation de cet acide dioxypyridine-carbonique en acide isonicotinique, ils ont démontré que le groupe carboxyle occupait dans le noyau pyridique la position para.

L'auteur s'est proposé d'étudier de quelle manière se fermait la chaîne pyridique et quelle part y prenait l'oxyhydrile de la citramide. Cette question est connexe de celle de la constitution de la pyridine.

On s'est fondé sur la formule de constitution donnée à l'acridine après la synthèse de Bernthsen et Bender (diphénylamine et acide formique),

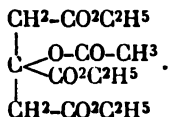


à donner à la pyridine la constitution suivante :



L'auteur compte démontrer la réalité de cette formule de constitution par la suite de son travail.

Il a préparé le citrate d'éthyle par le procédé de de Conen; il a fait réagir sur lui, au réfrigérant ascendant et au bain-marie, le chlorure d'acétyle et il a obtenu l'acétate de son éther



Ce corps bout à 228° en se décomposant un peu; sous la pression de 40 millimètres, il bout à 214°.

Quand on le chauffe doucement avec de la phénylhydrazine, la masse se remplit de cristaux qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans la benzine. Ces cristaux sont de l'acétylphénylhydrazine, $\text{C}^6\text{H}_5\text{-AzH-AzH-CO-CH}^3$.

Action de l'ammoniaque sur l'acétate de citrate d'éthyle. — Si on additionne l'éther d'ammoniaque aqueuse, la solution brunit aussitôt. Si après l'avoir abandonnée quelque temps à elle-même, on l'évapore au bain-marie, il se dépose des cristaux qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

La substance ainsi obtenue a des propriétés nettement acides; cependant elle se dissout dans l'acide chlorhydrique concentré d'où l'eau la reprécipite. L'analyse élémentaire conduit à la formule de la citrazinamide.

La solution ammoniacale précipite en blanc les chlorures de calcium et de baryum, et l'azotate d'argent. Ce dernier précipité est très instable.

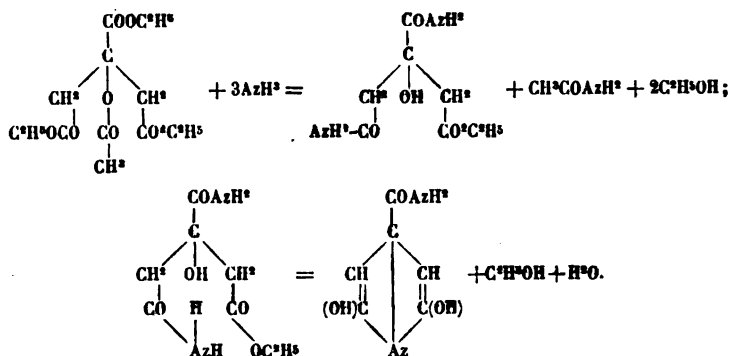
La citrazinamide est un dérivé très stable de l'acide citrazinique. Elle se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré; on l'en reprécipite inaltérée au bout de plusieurs jours en ajoutant de l'eau à la dissolution. Distillée avec la poudre de zinc, elle donne une huile sentant la pyridine.

Acide citrazinique. — Quand on chauffe l'amide avec HCl concentré dans un tube clos à 200-220°, il y a décomposition. Il se forme, en même temps que le chlorhydrate d'ammoniaque, de l'acide citrazinique. Il cristallise par refroidissement en cristaux colorés. Cet acide est bien celui déjà décrit par Hofmann et Behrmann, il donne avec le nitrate de potasse à chaud une coloration bleu foncé.

L'auteur établit la formation préalable de citramide; c'est par

l'action de la solution ammoniacale sur cette dernière que s'est formé le noyau pyridique.

Il exprime la réaction par les deux formules suivantes :

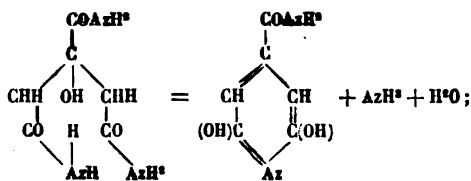


De cette formule de constitution de la citrazinamide, l'auteur conclut à la nouvelle formule de constitution de la pyridine (1).

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Action de l'azotite de sodium sur l'albumine de l'œuf et sur la matière colorante du sang; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1033). — L'albumine soluble, additionnée d'une solution à $\frac{1}{100}$ de nitrite de sodium, ne donne lieu à aucune réaction, quelle que soit la température; mais si l'on ajoute de l'acide lactique, on voit apparaître une coloration jaune, puis une coagulation. Le précipité recueilli sur un filtre présente une coloration d'un jaune roux; il est encore partielle-

(1) La réaction pourrait aussi bien s'exprimer de la manière suivante :



ce qui serait une nouvelle preuve pour l'ancienne constitution de la pyridine.

L. BV.

ment digestible, en laissant un résidu couleur de rouille, exempt de fer.

D'autre part, si l'on fait réagir sur de l'albumine du nitrite de sodium, en présence de lactate ou d'acétate d'ammonium, on n'observe pas de réaction au-dessous de 37°; à 37-40°, il se forme, par suite d'un lent dégagement d'ammoniaque, la matière jaune ou orangée dont il vient d'être question; de 40 à 60°, la masse devient rouge-brun, enfin brun noirâtre au-dessus de 60°.

L'auteur rapproche ces faits de ce que, inversement, dans ces solutions acides, l'eau oxygénée décolore, comme on sait, les pigments du sang et aussi ceux des productions épidermiques; tout le monde connaît l'application industrielle de ces observations à la décoloration des plumes d'autruche. L'auteur pense que des processus analogues ont lieu dans l'économie animale ou végétale, et que la coloration des pigments, par exemple ceux de la peau, des cheveux, etc., est régie directement par la production d'acide azoté ou d'eau oxygénée à leur contact. Nous croyons devoir renvoyer au mémoire original pour les développements de cette théorie, assez difficiles à résumer.

I. B.

Action des agents oxydants sur l'albumine de l'œuf; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1030). — L'auteur a fait voir antérieurement (*Ibid.*, t. 19, p. 420) que l'albumine additionnée de 1 0/0 de sel marin et d'autant d'acide lactique, puis d'eau oxygénée, se transforme par une digestion de quelques jours à 37°, en une sorte de caséine que nous appellerons pour abrégé *caséine de l'œuf*. Il avait fait une série d'expériences afin de rechercher quelle est la nature de l'action du bioxyde d'hydrogène, s'il y a effectivement fixation d'oxygène sur les molécules d'albumine; pour cela il faisait les réactions dans une cloche graduée, sur la cuve à mercure, puis introduisait un peu de MnO_2 et cherchait à voir si le volume d'oxygène dégagé était bien le même qu'en l'absence de matière organique. Il se forme le plus souvent un coagulum qui empêche la lecture, mais en dissolvant celui-ci par la pepsine (après s'être assuré que celle-ci ne dégage ni n'absorbe d'oxygène), l'auteur a trouvé sensiblement le même volume dégagé. Il y a lieu de remarquer une légère cause d'erreur: le bioxyde de manganèse qui, seul, reste comme on le sait, inaltéré en présence de H_2O_2 , se dissout avec réduction lorsqu'il se trouve en même temps en contact de substances organiques.

L'auteur étudie ensuite une transformation curieuse des matières albuminoïdes dans les conditions suivantes: sa caséine de l'œuf,

fraîchement précipitée et bien lavée, est soluble dans l'ammoniaque, reprecipitable sans altération par les acides étendus, et cette propriété persiste même après dessiccation. Mais si l'on fait réagir à la fois l'eau oxygénée et l'ammoniaque sur la caséine de l'œuf, celle-ci se dissout en partie, l'autre portion se changeant en un mucilage transparent, insoluble. Celui-ci est difficilement soluble dans les alcalis, à l'état humide; il peut encore être digéré par la pepsine. Il retient énergiquement la plupart des matières colorantes. Par la dessiccation, il se transforme en une matière cornée, qui n'est plus attaqua- ble ni par l'ammoniaque, ni par la pepsine.

Comme l'ammoniaque et l'eau oxygénée fournissent par leur réaction de l'acide azoteux, l'auteur rapproche cette observation du durcissement des tissus par les agents oxydants dans la pratique de l'histologie, de la modification photographique de la gélatine par le bichromate de potassium, etc. Il pense que la nature a employé un procédé analogue, lorsqu'elle transforme le protoplasma en matières soit mucilagineuses, soit cornées. L'auteur examine ensuite un cas particulier, celui du mucilage du frai de grenouille, dont il étudie l'action sur ses papiers réactifs aux méthylparaphénylènediamines. Habituellement le contenu du testicule et les ovules non mûrs chez cet animal ont une réaction réductrice; au moment du frai, la réaction devient oxydante. Le contenu de l'œuf reste d'ailleurs inactif; M. Wurster rapproche l'enveloppe mucilagineuse de la transposition artificielle qu'il a fait subir à la caséine de l'œuf.

L. B.

Sur la coccerine de la cochenille vivante; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 328). — La cochenille vit sur l'opuntia coccinellifera. Cette plante se trouve recouverte d'une sorte de moisissure formée de petites particules solubles dans la benzine, et provenant d'une sécrétion de la cochenille. Cet insecte laisse en outre sur la plante un grand nombre de cocons qui se composent en majeure partie de coccerine absolument pure.

A. B.

Le Gérant : G. MASSON

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 125. — Sur quelques sélénites ; par M. BOULZOUREANO.

J'ai employé, pour la préparation de ces sélénites, les méthodes suivantes :

1° Je précipite la solution d'un sel métallique par une solution de sélénite de sodium et je chauffe jusqu'à 200° dans des tubes scellés le précipité amorphe ainsi obtenu, avec une solution très étendue d'acide sélénieux. Le précipité amorphe devient cristallisé. Cette méthode, qui m'a été indiquée par M. Friedel, m'a permis d'obtenir un *sélénite de sesquioxyde de fer* (n° 1) qui se présente sous forme de petits cristaux mordorés ; observés au microscope, ces cristaux apparaissent comme de longues baguettes jaunes réunies en groupes radiés. Je compte appliquer cette méthode au sélénite de sesquioxyde de chrome.

2° Je laisse digérer à froid le carbonate métallique avec une solution d'acide sélénieux, et j'obtiens ainsi, soit seulement un liquide, soit un liquide et des cristaux. Le liquide obtenu dans l'un et l'autre cas est étendu de son volume d'eau et chauffé en tubes scellés jusqu'à 200°. J'ai obtenu jusqu'à présent de cette manière des produits bien cristallisés avec le cobalt, le nickel, le manganèse et le cadmium.

Le *sélénite de cobalt* (n° 2) observé au microscope se présente sous forme de cristaux prismatiques transparents, d'une belle couleur violette ; le *sélénite de nickel* (n° 3) est un précipité vert qui, observé au microscope, apparaît sous forme de cristaux prismatiques gros et courts, réunis en groupes radiés. Si à la solution primitive on ajoute un peu de sélénite de sodium, les cristaux obtenus sont jaunes (n° 4).

Le *sélénite de manganèse* (n° 5) se présente sous forme de cristaux d'un roux pâle ; observés au microscope, on voit de gros prismes dont le contour n'est pas continu et qui sont réunis en groupes de 3-4 individus autour d'un centre. Si on continue à chauffer après la formation de ces cristaux et si la température

dépasse 230°, ils se transforment en un amas d'aiguilles très fines, de couleur brune (n° 6 a). *Le sélénite de cadmium* (n° 6 b) présente la forme de longs prismes incolores et transparents si la température ne dépasse pas 200°. Au delà, ils se transforment en cristaux jaunes, courts et gros.

Ce n'est qu'avec le zinc que j'ai obtenu à la température ordinaire un liquide qui accompagne des cristaux. Ces cristaux (n° 7), observés au microscope sous un faible grossissement, apparaissent sous forme de gros prismes transparents très bien définis.

3° Je laisse évaporer à la température ordinaire ou dans le vide le liquide obtenu par la méthode précédente, et j'obtiens des cristaux avec le cobalt et le manganèse. Le sélénite de cobalt ainsi obtenu est formé de cristaux d'un beau violet foncé (n° 8). Les cristaux peuvent avoir jusqu'à 1^{mm},5 de hauteur. Le sélénite de manganèse (n° 9) se présente sous forme de croûtes cristallines, d'une couleur qui rappelle la coloration caractéristique des sels de manganèse.

4° Pour le cuivre, j'ai obtenu des résultats dans des conditions spéciales. A une solution chaude d'acide sélénieux, j'ajoute du carbonate de cuivre : il se forme d'abord un précipité bleu de sélénite neutre ; mais si je continue à chauffer pour amener le liquide en ébullition, le précipité devient vert (n° 10). Si on l'observe au microscope, on voit de jolis cristaux prismatiques très bien définis, d'un vert pâle. Le liquide, au milieu duquel ces cristaux ont pris naissance, est d'un vert bleuâtre et par refroidissement laisse déposer de gros cristaux verts (n° 11).

En chauffant en tubes scellés le sélénite neutre avec un peu de carbonate de cuivre et de l'eau, j'obtiens un autre sélénite d'un vert jaunâtre en jolis cristaux prismatiques très bien définis (n° 12).

5° Une dernière méthode, qui m'a été indiquée par M. Friedel, est la réaction en tubes fêlés. Le temps ne m'a encore permis d'avoir des résultats bien définis que pour le zinc : par l'action d'une solution de sélénite de sodium sur une solution de sulfate de zinc, j'ai obtenu des cristaux blancs, transparents, déliés et longs d'à peu près 1 millimètre.

N° 126. — Sur les benzines bromées ; par M. A.-J. LEROY.

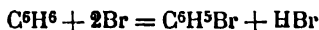
Benzine monobromée. — On prépare généralement la benzine monobromée en abandonnant un mélange de benzine et de brome à la lumière diffuse, pendant huit ou quinze jours, suivant la

température, d'après le procédé indiqué par Fittig; ou bien encore, d'après la méthode de Krafft, en faisant agir un mélange de bromate de potasse et d'acide sulfurique étendu sur la benzine, au-dessous de 30°.

J'ai cherché à obtenir le même corps en partant directement de la benzine et du brome et par un procédé plus rapide que celui de Fittig.

L'action du brome sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, m'a donné de très bons résultats.

Les proportions correspondant à la formule



seraient :

Benzine.....	312 ^{gr}
Brome.....	640

J'emploie un excès de benzine, soit 450 grammes, pour éviter, autant qu'il est possible, la formation de produits bromés supérieurs. Dans un ballon de grandes dimensions, j'introduis

Benzine.....	450 ^{gr}
Chlorure d'aluminium	25

et je laisse tomber peu à peu, à l'aide d'un entonnoir à robinet, la quantité voulue de brome. L'acide bromhydrique qui se dégage est recueilli dans de l'eau, en sorte qu'on peut se rendre compte de la marche de la réaction. Au bout de trois heures environ, tout le brome ayant été ajouté, on jette le contenu du ballon dans de l'eau aiguillée d'acide chlorhydrique pour décomposer le chlorure d'aluminium; on sépare par un entonnoir à robinet le liquide qui se dépose au fond, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille.

Avec les précautions indiquées, c'est-à-dire en employant un excès de benzine, on n'obtient que peu de benzine dibromée.

La monobromobenzine bout à 155°,5; les dibromobenzines vers 220°, par conséquent la séparation est facile.

Benzines dibromées. — J'ai appliqué le même procédé à la préparation du corps $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2$. J'opère absolument de la même façon, seulement je prends les proportions suivantes

C^6H^6	240 ^{gr}
Br	960
Al^2Cl^6	30

Quand on a ajouté tout le brome, on trouve dans le ballon une

masse cristalline imprégnée d'une matière huileuse. On traite par l'eau comme précédemment. Le produit qui se dépose au fond est essoré à la trompe ; on recueille ainsi des cristaux qui sont surtout de la paradibromobenzine fondant à 89° , mélangée d'une petite quantité de benzines bromées supérieures. On les sépare par distillation fractionnée ; la paradibromobenzine bout à 219° , tandis que les tribromobenzines bouillent au-dessus de 260° .

On a, d'autre part, un liquide huileux qui contient un peu de monobromobenzine bouillant à $155^{\circ},5$, mais formé en majeure partie de dibromobenzine liquide, bouillant vers 219° , tenant d'ailleurs en dissolution de la paradibromobenzine. Il existe deux dibromobenzines liquides, la méta, qui bout à $219^{\circ},4$ sous $758^{\text{mm}},4$ et ne se solidifie pas à -20° , et l'ortho, qui bout à $223^{\circ},8$ sous $751^{\text{mm}},8$, se solidifiant à -1° d'après Körner ; restant, au contraire, liquide dans un mélange de glace et de sel, d'après Mayer.

Quoi qu'il en soit, le liquide bouillant vers 220° que j'ai obtenu, ne se solidifiait pas à -20° . La distillation ne pouvait me renseigner sur la nature du produit à cause du faible écart entre les points d'ébullition 219 et 223° . D'autre part, je ne pouvais songer à caractériser ce produit en en préparant des dérivés, puisque ma benzine dibromée liquide contenait son isomère solide en dissolution. J'ai dû me débarrasser d'abord de cet isomère solide.

J'ai employé pour cela la méthode de Beilstein et Kurbatow, appliquée avec quelques modifications par MM. Friedel et Crafs pour séparer les benzines para et orthodichlorées.

J'ai traité le mélange de benzines dibromées, après refroidissement et séparation des cristaux de paradibromobenzine qui se déposent, par de l'acide sulfurique fumant solide, additionné d'acide ordinaire.

La benzine dibromée liquide à laquelle j'avais affaire, et nous verrons tout à l'heure que c'est la métadibromobenzine, se dissout facilement, tandis que le dérivé para ne donne pas de sulfoconjugué dans ces conditions.

Le produit de la réaction est traité par une assez grande quantité d'eau pour dissoudre l'acide sulfoconjugué qui se dépose pendant le refroidissement du mélange, dont la température s'est élevée et pour précipiter la paradibromobenzine qui se trouve simplement à l'état de dissolution dans l'acide sulfurique concentré.

On sépare le dépôt solide.

On chauffe alors le liquide dans une cornue communiquant avec un réfrigérant de Liebig et, après évaporation d'une partie de l'eau, on le fait traverser par un courant rapide de vapeur d'eau.

Le sulfoconjugué se décompose et la métadibromobenzine passe à la distillation vers 200°.

J'ai reconnu que j'avais de la métadibromobenzine en préparant le dérivé nitré. J'ai obtenu un corps $C^6H^3Br_4AzO_4$ fondant à 61°,6, tandis que celui qu'on obtient en nitrant l'orthodibromobenzine $C^6H^3Br_4AzO_4$, fond à 58°.

La forme cristalline de ces produits nitrés a d'ailleurs été déterminée par Groth et Bodewig. Le premier est triclinique, il présente les faces h_1, g_1, p_1, m, t .

	Angles	
	indiqués.	mesurés.
g_1p	66°,32	66°,5
h_1p	97,12	97,15
g_1h_1	90,59	90,40

Ainsi, quand on brome la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on obtient de la paradibromobenzine et de la métadibromobenzine. Quant à la petite quantité de tribromobenzine qui les accompagne, c'est surtout le corps de Mitscherlich



fusible à 44°.

La quantité de métadibromobenzine est très notable; ainsi en opérant sur 1340 grammes de brome, qui donnerait 988 grammes de benzine dibromée s'il ne se formait pas de produits supérieurs, j'ai obtenu 130 grammes de métadibromobenzine, sans compter la perte de matière qui est résultée des tâtonnements que j'ai dû faire pour isoler ce corps.

Ce résultat peut paraître quelque peu surprenant, étant donné que quand on fait agir directement le chlore sur la benzine en présence de l'iode pour faire les benzines dichlorées, ce qu'on obtient, ce sont les dérivés para et ortho.

D'ailleurs, M. Werner a montré que les dérivés para et ortho-dibromés de la benzine se forment avec un plus grand dégagement de chaleur que le dérivé méta.

On voit qu'en présence du chlorure d'aluminium les choses se passent tout autrement, puisqu'on n'obtient pas de dérivé ortho.

Si l'on admet avec MM. Friedel et Crafts que dans ce genre de réactions il se fait un dérivé organométallique instable, il faut supposer que le chlorure d'aluminium a une tendance à prendre les positions qui correspondent aux dérivés para et méta.

Action du chlorure d'aluminium sur la paradibromobenzine.— Je préparais les benzines bromées dans le but de faire agir sur elles le chlorure de méthyle en présence du chlorure d'aluminium, pour obtenir la série des méthylbenzines bromées.

J'ai d'abord opéré sur la paradibromobenzine. Je faisais passer un courant de chlorure de méthyle dans un mélange de benzine dibromée et de chlorure d'aluminium, chauffé vers 100-110°.

$C^6H^4Br^2$ (para)	100 ^{gr}
Al^3Cl^6	20

Le ballon contenant le mélange était précédé et suivi d'un petit flacon vide devant servir en cas d'absorption. J'avais disposé un vase à eau taré pour recueillir le gaz qui devait se dégager.

La réaction $C^6H^4Br^2 + CH^3Cl = C^6H^3(CH^3)Br^2 + HCl$ devait me donner 15^{gr},4 d'acide chlorhydrique.

L'opération a duré environ cinq heures. Les résultats ont été tout différents de ceux que je pouvais attendre d'après l'action de l'éthylène sur la paradichlorobenzine dans les mêmes conditions, étudiée par M. Istrati.

En traitant par l'eau le contenu du ballon, j'ai reconnu qu'une presque toute la masse était carbonisée.

Au lieu d'obtenir des méthylbenzines bromées, j'obtenais un liquide bouillant vers 219°, qui, dans la glace, abandonnait des cristaux que j'ai reconnu être de la paradibromobenzine non attaquée. Le dissolvant de cette paradibromobenzine, bouillant à peu près à la même température, ne pouvait être qu'un isomère.

J'obtenais en outre des produits cristallisés distillant vers 275°, température d'ébullition des benzines tribromées. J'ai pensé alors que le chlorure d'aluminium seul pourrait bien réagir sur la paradibromobenzine et j'ai été conduit à essayer l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, mais en les maintenant moins longtemps au contact, de façon à éviter la destruction du produit bromé.

Dans un petit ballon bien sec, j'ai chauffé à 110° pendant une demi-heure environ

$C^6H^4Br^2$ (para)	100 ^{gr}
Al^3Cl^6	20

J'ai traité par l'eau, puis décanté.

J'étais parti de paradibromobenzine bien pure, bien cristallisée, et j'obtenais un liquide. La distillation m'a donné :

1^{re} portion, bouillant à 155°,5, correspondant à C^6H^3Br .

2^e portion, bouillant à 219°, laissant déposer, dans un mélange

de glace et de sel, un corps solide : ce devait donc être un mélange de dibromobenzine liquide et de paradibromobenzine non attaquée.

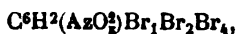
3^e portion, bouillant à 275°-280°, solide.

La première portion est bien de la monobromobenzine. J'ai préparé le dérivé nitré et j'ai obtenu des aiguilles fondant à 126° : c'est le corps



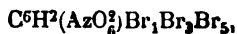
J'ai isolé la benzine dibromée liquide bouillant à 219°; le dérivé nitré fondant à 61-62°, dont j'ai mesuré les angles, répondait bien à la métadibromobenzine. Enfin, j'ai séparé de la troisième fraction deux benzines tribromées, en profitant des différences de solubilité dans l'alcool. La benzine tribromée de Mitscherlich $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}_{1,2,4}^3$, fusible à 44° est plus soluble que son isomère, la benzine tribromée symétrique $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}_{1,3,5}^3$, fusible à 119°, 6.

J'ai préparé les dérivés nitrés de ces benzines tribromées; j'ai obtenu les corps



fusible à 93°, 5,

et



fusible à 125° : c'est bien la nitrotribromobenzine qui a été décrite par Richter et par Jackson.

Ainsi, en résumé, l'action du chlorure d'aluminium sur la paradibromobenzine donne de la monobromobenzine, de la métadibromobenzine et deux benzines tribromées sur les trois possibles.

Ces résultats s'expliquent si l'on tient compte de l'action du brome sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; on sait qu'elle fournit une quantité notable de métadibromobenzine. Or ici, on peut admettre que le chlorure d'aluminium réduit d'abord la paradibromobenzine en lui enlevant du brome et donne $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$, puis qu'une partie du brome libre se porte sur cette benzine monobromée en prenant la position méta au lieu de la position para, tandis que l'autre partie du brome se porte sur les deux benzines dibromées, pour faire des benzines tribromées : les deux benzines tribromées que j'obtiens sont d'ailleurs celles qui peuvent se former quand on brome les benzines dibromées. Ces faits que j'indique ici sont donc à rapprocher des observations analogues de MM. Friedel et Crafts, dans l'action du chlorure d'aluminium sur la benzine orthodichlorée en présence du chlorure d'aluminium, et

de M. Roux, dans l'action du chlorure d'aluminium sur les naphthalines chlorées, bromées, iodées.

N° 127. — Nouveau carbure acétylénique substitué, l'éthylpropylacétylène ; son hydratation ; par M. A. BÉHAL (1).

Ce nouveau carbure acétylénique a été obtenu au moyen de la butyrone.

La butyrone ou dipropylcarbonyle avait été entrevue par Chevreul dans la distillation du butyrate de chaux. Lévis avait donné à ce corps le nom de butyrone et la formule C^6H^6O , considérant l'acide butyrique anhydre comme répondant à la formule $C^7H^6O^3$. Pelouze et Gélis ayant corrigé la formule de l'acide butyrique, Chancel (2) reprit les expériences sur la distillation du butyrate de chaux, isola la butyrone, en donna la formule et obtint, par l'action du perchlorure de phosphore, un dérivé monochloré qu'il appela le butyrène chloré $C^{14}H^{13}Cl$ (en équival.).

En 1869, M. Friedel (3), dans sa thèse inaugurale, fit voir que l'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone est la même que sur l'acétone ordinaire ; qu'il se forme simultanément un composé bichloré $C^7H^{14}Cl^2$, et, par départ d' HCl , un composé monochloré $C^7H^{13}Cl$, dont le point d'ébullition est supérieur à celui donné par Chancel pour le chlorobutyrene. En 1872, Kurtz (4), reprenant l'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone, ne put obtenir de point fixe pour les dérivés chlorés ; enfin, en 1876, Tawildaroff (5) donna pour point d'ébullition au composé $C^7H^{14}Cl^2$, 181° , et au composé $C^7H^{13}Cl$, 141° .

Le carbure acétylénique que j'ai obtenu a été préparé par la méthode générale indiquée par M. Friedel. Cette méthode consiste à traiter une acétone par le perchlorure de phosphore, de façon à faire un dérivé bichloré et à enlever ensuite $2HCl$ au moyen de la potasse alcoolique.

La butyrone dont je me suis servi bouillait de 142 à 146° . J'ai ajouté, par petites portions, à 200 grammes de PCl^5 , 106 grammes de butyrone ; la réaction est énergique et il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Tout le perchlorure avait disparu après addition complète de la butyrone. J'en ai alors ajouté une nouvelle quantité, tant qu'il s'est manifesté une réaction, et j'ai achevé la dissolu-

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

(2) *Comptes rendus*, t. 18, p. 1023.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. 16, p. 357.

(4) Kurtz, *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 320.

(5) Tawildaroff, *Bull. Soc. chim.*, t. 27, p. 370.

tion de la dernière portion au bain-marie. Le liquide faiblement coloré a été refroidi, puis versé dans la glace en assez grande quantité. J'ai constaté un assez fort abaissement de température, et le mélange des carbures chlorés a surnagé peu à peu le liquide.

J'ai traité le liquide préalablement décanté par une solution alcoolique de potasse (potasse et alcool à parties égales). J'ai chauffé le mélange au bain-marie à reflux pendant deux jours, c'est-à-dire vingt heures environ. La solution alcoolique, traitée par l'eau, a laissé surnager un liquide qui, décanté et séché sur du chlorure de calcium, a été distillé.

Il est passé peu de chose avant 116° ; j'ai recueilli une petite quantité de liquide à $116-117^{\circ}$, mais ce liquide était chloré.

Ce corps devait correspondre au chlorobutyène de Chancel; il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Dosage du chlore par la chaux.

Substance	0,2472
Chlorure d'Ag trouvé.....	0,1423

ce qui fait :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^{12}Cl$.
Cl %.....	14,2	26,7

Ce corps est donc un mélange.

J'ai renouvelé le traitement par la potasse alcoolique, en tubes scellés pendant vingt heures, à $130-150^{\circ}$.

En traitant par l'eau et en opérant comme j'ai dit plus haut, j'ai obtenu environ le quart du liquide passant avant 115° .

Je l'ai recueilli et agité de nouveau avec l'eau pour séparer une petite quantité d'alcool retenu avec énergie.

Le liquide séché et distillé dans un tube Lebel-Henninger à 5 boules a commencé à passer à 103° ; puis, montant peu à peu, il s'est arrêté à un point fixe entre 105 et 106° . Le composé obtenu est l'éthylpropylacétylène, comme je vais l'établir.

L'analyse a donné pour le corps passant entre $104-107^{\circ}$:

Substance	0,2059
CO_2	0,6542
H_2O	0,2314

ce qui fait :

	Trouvé.	Calculé pour C^4H^{12} .
C %.....	86,65	87,5
H %.....	12,49	12,5

L'éthylpropylacétylène est un corps liquide possédant l'odeur forte des carbures acétyléniques ; il bout à 105-106°. Sa densité à 0° est 0,760.

Il ne se combine pas au chlorure cuivreux ammoniacal, mais donne, au bout de trois à quatre minutes, une combinaison blanche avec le bichlorure de mercure. Ce composé mercurique, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, laisse percevoir immédiatement l'odeur très nette de la butyrone.

Le brome, ajouté goutte à goutte dans le carbure refroidi, s'y combine avec une extrême énergie. En ajoutant peu à peu, jusqu'à excès, c'est-à-dire jusqu'à coloration persistante, j'ai obtenu, après traitement à la potasse étendue, un liquide plus dense que l'eau, dont je n'ai pas encore déterminé la formule.

Le carbure hydraté au moyen de l'acide sulfurique a régénéré de la butyrone. Voici comment j'ai opéré : j'ai ajouté goutte à goutte 7,5 de carbure passant entre 105-107°, à 13 grammes d'acide sulfurique ordinaire refroidi au moyen de la glace. La solution sulfurique prend la teinte peroxyde de fer, mais se décolore entièrement lorsqu'on la traite par de la glace. La solution neutralisée par le carbonate de soude a été distillée ; il a passé à la distillation 7 grammes d'un liquide plus léger que l'eau, et il est resté dans le ballon avec l'eau un peu de liquide légèrement visqueux. Le corps entraîné par l'eau, décanté et séché, passe de 143-146°, le point fixe est 143-144°. Ce corps est de la butyrone, comme le montrent l'analyse et les réactions suivantes :

Substance	0,3148
H ² O	0,3488
CO ²	0,8535

ce qui fait :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ O.
H %	12.31	12.28
C %	73.93	73.59

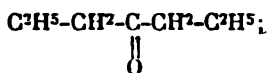
La densité prise à 0° a été trouvée égale à 0,832 ; le chiffre trouvé par Chancel est 0,83.

L'acide nitrique pur la colore en bleu intense ; la butyrone ordinaire ne donne pas cette coloration ; il est possible que, dans la butyrone synthétique, ce soit une trace de dérivé sulfuré qui la donne. Cette coloration, au reste, disparaît par l'élévation de la température ; il se produit alors une oxydation violente, l'eau en sépare un liquide huileux plus dense qu'elle, liquide qui, par la

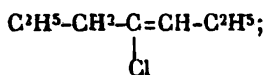
potasse, donne naissance aux cristaux jaunes décrits par Chancel.

Des faits que nous venons d'énoncer, nous pouvons tirer la constitution du carbure acétylénique.

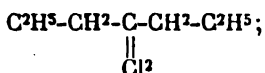
Théoriquement, la butyrone étant le dipropylcarbonyle ou la diéthylacétone, ce qui revient au même, l'enlèvement de 2HCl dans le dérivé bichloré peut se former de trois façons différentes, comme le montrent les formules suivantes :



Butyrons.



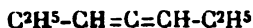
Butyrons chlorée.



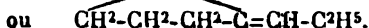
Dérivé bichloré de la butyrons.



Éthylpropylacétylène.



Diéthylallène.



Corps à chaîne fermée ou un corps analogue.

La formation d'un corps à chaîne fermée serait immédiatement indiquée et par les produits d'addition et par son hydratation. Il devrait, en effet, se comporter comme un carbure éthylénique : cette hypothèse étant inadmissible, nous avons à choisir entre le carbure acétylénique substitué, c'est-à-dire entre un corps dérivant de l'acétylène dont les hydrogènes seraient remplacés par des alkyles (résidus de carbure saturé) et le carbure allénique, c'est-à-dire un carbure de la forme $\text{RC}=\text{C}=\text{CR}$.

Le corps est vraisemblablement un carbure acétylénique substitué. En effet, la propriété qu'il possède de se combiner au bichlorure de mercure, propriété qui, d'après Kutscheroff n'appartient qu'aux carbures dont deux atomes de carbone échangent trois atomicités ; son hydratation facile, de tout point comparable à celle de son isomère l'heptylidène ; l'absence de carbone tertiaire au voisinage du carbone chloré, nous permettent de le considérer comme l'éthylpropylacétylène $\text{C}^2\text{H}^5\text{-C}\equiv\text{C-C}^2\text{H}^5$.

N° 128. — Sur la constitution et la synthèse de la pilocarpine ;
par MM. Ernest HARDY et Gaëtan CALMELS.

La pilocarpine, isolée d'abord par l'un de nous, forme une masse visqueuse, soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et le chloroforme.

Elle a été analysée par MM. Harnack et Meyer qui lui ont assigné la formule $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$. Nous avons constaté l'exactitude de cette formule par l'analyse :

1° Du nitrate de pilocarpine, livré généralement très pur par le commerce ;

2° Du chloroplatinate modifié $\text{PtCl}_4(\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2)$ poudre jaune, cristalline, très peu soluble, et du chloroplatinate normal $\text{PtCl}_4\text{H}^2(\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2)$ moyennement soluble dans l'eau et qui cristallise de ses solutions chaudes en un mélange de lamelles et de prismes quadrilatères ;

3° Des chloraurates, au nombre de quatre, caractéristiques :

(a) Le chloraurate $\text{AuCl}^3\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2$ qui s'obtient en ajoutant à de la pilocarpine ou à son nitrate, du chlorure d'or en défaut ; fines aiguilles qui mettent quelque temps à se déposer.

(b) Le chloraurate $(\text{AuCl}^3)^2\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2$ qui se précipite quand on verse la pilocarpine ou son nitrate dans un excès de chlorure d'or. Aiguilles un peu plus grandes que les précédentes.

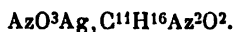
Ces deux corps chauffés en présence de l'eau passent facilement à l'état d'huile visqueuse ; traités par HCl dilué, ils ne fixent jamais que HCl par molécule, ce qui résulte de ce que l'azote extrapyridique de la pilocarpine est pentatomique. Réciproquement, on peut passer, par perte de HCl en solution bouillante, des corps suivants à ceux qui précèdent.

(c) Le monochloraurate acide $\text{AuCl}^3.\text{HCl}.\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2$, qui se dépose lorsque la précipitation se fait avec défaut de AuCl^3 mais en présence d'acide chlorhydrique, en magnifiques faisceaux d'aiguilles microscopiques. Une solution chaude évaporée à 60° abandonne les mêmes faisceaux, mais ils acquièrent plusieurs centimètres de longueur.

(d) Le dichloraurate acide $(\text{AuCl}^3)^2\text{HCl}.\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2$, moins soluble que le précédent, s'obtient avec AuCl^3 en excès et HCl . Il consiste en longues aiguilles microscopiques, enchevêtrées, qui abandonnées en présence de l'eau-mère, se transforment en beaux prismes droits rectangulaires, visibles à l'œil nu (signalé par MM. Harnack et Meyer).

4° Des chloromercurates formés de fines aiguilles qui sont particulièrement solubles dans les acides.

5° Des combinaisons argentiques. La pilocarpine libre, additionnée d'un défaut de sel d'argent, donne par concentration à la trompe des gouttes huileuses, qui au bout d'un temps assez long, cristallisent en radiations très fines d'aiguilles microscopiques



Quand AzO^3Ag est en excès, le liquide concentré donne immédiatement de fines aiguilles entrelacées $(\text{AzO}^3\text{Ag})^2\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^3\text{O}^2$.

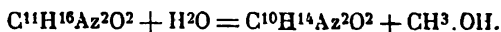
Acide pilocarpique. — La pilocarpine n'attaque les carbonates ni à froid, ni à chaud, mais elle forme avec les alcalis caustiques des combinaisons stables. Ces combinaisons, passées inaperçues, sont décomposables par l'acide carbonique. Elles se forment par addition à la pilocarpine du type H^2O , et démontrent dès lors dans la pilocarpine l'existence d'un groupe COO à l'état d'anhydride interne. La pilocarpine dérive donc par perte de H^2O d'un acide pilocarpique $C^{11}H^{18}Az^2O^3$, qui n'existe pas à l'état libre. Cet acide forme avec les bases des combinaisons gommeuses lorsqu'elles sont humides, à l'état de vernis transparent lorsqu'elles sont sèches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool à 90° , mais très peu solubles dans l'alcool absolu. On les obtient en ajoutant à une solution de nitrate de pilocarpine pesée, sèche et pure, de l'hydrate de baryte en solution titrée. Concentrée à l'abri de l'acide carbonique, la solution laisse déposer une masse gommeuse de pilocarpate de baryum, que l'on reprend facilement par l'alcool absolu, pourvu qu'on n'ait point poussé la concentration jusqu'à l'état de vernis cassant.

Les sels de potassium et de sodium s'obtiennent au moyen du sel précédent et des sulfates de ces derniers métaux. Additionné d'un sel de cuivre, le pilocarpate de baryum donne lentement une poudre verte peu soluble, soluble avec une coloration bleue dans un excès de sel alcalin $(C^{11}H^{17}Az^2O^3)_2Cu$. Avec le nitrate d'argent le pilocarpate de baryum forme un dépôt caséux $(C^{11}H^{17}Az^2O^3Ag)$ qui se prend en masse.

Pilocarpidine. — M. Parodi, étudiant les eaux-mères de préparation de la pilocarpine, distingua un nouvel alcaloïde auquel il donna le nom de jaborandine $C^{10}H^{12}Az^2O^3$; il s'est assuré que ce corps préexiste dans le jaborandi. M. Chastaing dit avoir reproduit le même corps au moyen de l'acide azotique fumant sur la pilocarpine, et, fait singulier, il le reproduit encore avec HCl fumant, ce qu'il explique par l'intervention de l'oxygène de l'air. M. Harnack, dans un récent travail, a revu dans les eaux-mères l'alcaloïde de Parodi (jaborandine), et un alcaloïde $C^{10}H^{14}Az^2O^2$, pilocarpidine. Nous n'avons jamais pu reproduire l'alcaloïde $C^{10}H^{12}Az^2O^3$ par l'action de AzO^3H ou HCl fumant sur la pilocarpine, mais toujours la pilocarpidine $C^{10}H^{14}Az^2O^2$, très peu oxydable et inattaquable par AzO^3H fumant. La pilocarpidine des eaux-mères de préparation est un produit d'altération de la pilocarpine, et sa formation s'explique par la facilité de la transformation de cette dernière. Pour nous, la pilocarpidine ne doit pas exister primitivement dans la plante.

La transformation de la pilocarpine en pilocarpidine s'observe dans de nombreuses conditions :

1° En évaporant la pilocarpine avec l'acide azotique ou avec HCl fumant; 2° en faisant bouillir au réfrigérant ascendant la pilocarpine en solution chlorhydrique faible; 3° en maintenant à 120° pendant vingt-quatre heures consécutives, la pilocarpine sèche et pure; 4° en faisant bouillir au réfrigérant ascendant pendant quarante-huit heures consécutives le pilocarpate de baryum; 5° en faisant bouillir au réfrigérant ascendant pendant quarante-huit heures consécutives la pilocarpine pure et libre en solution aqueuse; 6° en chauffant dans une cornue le pilocarpate de baryum pur et sec jusqu'à 150° et le maintenant à cette température une demi-heure au plus. De ces six opérations, qui donnent également bien la pilocarpidine, la cinquième et la sixième sont remarquables; la cinquième en raison du dédoublement partiel qui s'établit en triméthylamine et acide β -pyridine- α -lactique. La sixième parce qu'elle permet de caractériser l'alcool méthylique qui passe avec l'eau vers 150°, le tout suivant l'équation

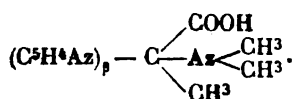


Les sels basiques de pilocarpidine sont exactement semblables à ceux de pilocarpine, décomposables comme eux par l'acide carbonique, gommeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool à 90°, insolubles à l'état sec dans l'alcool absolu. Le sel de cuivre est un précipité vert se formant lentement. Le sel d'argent se dépose très lentement d'une solution de pilocarpidine barytique, mélangée de AzO^2Ag sous la forme de magnifiques étoiles nacrées, formées au microscope de petites aiguilles groupées concentriquement. Ce corps, répondant à $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Ag}$, est caractéristique.

Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et cristallise mal dans ce dernier liquide, s'il est acidulé. Une fois sec, il se dissout seulement dans l'alcool bouillant. C'est une masse gommeuse, se prenant lentement à 60° en belles écailles affectant une disposition rayonnée, ayant une structure prismatique. Une dessiccation complète peut lui faire perdre H^2O . Le chlorhydrate, introduit goutte à goutte dans un excès de AuCl^3 et de HCl, ne donne pas de précipité, fait que paraît avoir vu M. Harnack; mais, évaporée lentement, la solution donne de beaux prismes droits rectangulaires, groupés en pinceaux $\text{AuCl}^3\text{HClC}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$. AuCl^3 introduit au contraire dans une solution de chlorhydrate, donne des flocons de fines aiguilles microscopiques entrelacées, de même formule. Dans un excès de AuCl^3 , la pilocarpidine donne un précipité met-

tant plusieurs jours à se former, composé de très fins bouquets d'aiguilles cristallines. Le refroidissement d'une solution chaude donne, au contraire, de petites lamelles jaune foncé, fusibles à 144-145°. Tous ces corps répondent à la formule $\text{AuCl}^3, \text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2$. Le chloroplatinate modifié est une poudre amorphe. Le chloroplatinate a des aspects multiples, PtCl^4 introduit dans le chlorhydrate de pilocarpidine donne des paillettes jaunes légères en lamelles rhombiques. Ces lamelles sont nettes et groupées concentriquement si le chlorhydrate est introduit dans un excès de PtCl^4 . Une solution chlorhydrique chaude de ce sel donne par concentration de petits prismes quadrilatères. Repris à chaud par une grande quantité d'eau froide, le sel se dissout et se dépose, si la cristallisation se fait à la température ordinaire, en grandes lamelles jaunes légères comme la naphthaline. Si la cristallisation se fait à chaud, on n'a plus un corps répondant à la formule $\text{PtCl}^4\text{H}^2(\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ comme tous les corps précédents, mais bien de petits prismes rouge vif, mal formés $\text{PtCl}^4\text{H}^2(\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2)^2 + \text{H}^2\text{O}$. Les grandes lames signalées plus haut rougissent par la chaleur et donnent la deuxième modification.

La pilocarpine a pour formule :



Étant donné un mélange de pilocarpine et de pilocarpidine, on les sépare en versant le mélange dans un grand excès de chlorure d'or, faiblement acidulé, et l'on filtre. La pilocarpine forme un précipité amorphe très peu soluble; la pilocarpidine passe toute entière avec un peu de pilocarpine.

Jaborine. — MM. Harnack et Meyer ont mentionné la production d'un isomère de la pilocarpine, lorsqu'on chauffe celle-ci à l'état libre et sèche. Mais cette production est soumise à des conditions particulières. Nous-mêmes, dans les premiers temps, nous nous sommes figuré que, dans cette production, la pilocarpine se transformait comme l'orthobenzobétaïne en diméthylamidoorthobenzoate méthylique (P. Griess). Mais la bêtaïne de M. Griess n'est pas une bêtaïne grasse. Or, jamais en chauffant une bêtaïne vraie, on ne parvient à produire un éther isomérique par la raison que les éthers de cette forme se scindent à l'instant même, ce qui a été vu par Heintz pour le glycollate d'éthyle.

Toute tentative pour produire dans le cas actuel un pareil éther,

est demeurée infructueuse. La pilocarpine, maintenue pendant six heures à l'état sec à 100°, évaporée avec HCl dilué, même au sein d'alcool méthylique, n'a pas fourni de jaborine. Par l'action des iodures alcooliques sur la pilocarpidine argentique au sein d'un mélange alcool-éthéré absolu, on obtient des solutions qui, après traitement, ne fournissent que de la pilocarpidine.

L'étude directe de la jaborine mène à des conceptions différentes.

Jaborine. — 5 grammes de pilocarpidine furent séchés à 50°, ce qui exige souvent quarante-huit heures si la pilocarpine provient de solutions aqueuses; puis, brusquement on chauffa sur un bain de sable déjà chaud, de façon à atteindre rapidement la température de 100 à 140°. Cette double précaution fut prise pour éviter le dédoublement déjà décrit en pilocarpidine et alcool méthylique. A 150° on observe un dégagement de triméthylamine qui, recueillie exactement dans un tube de Will, n'atteignit jamais le quart de l'azote total (moitié de la triméthylamine du produit). On arriva ainsi à 175°, température qu'on maintint une demi-heure au plus, puis on arrêta. Le résidu brun, traité par l'eau, alcalinisé d'eau de baryte, fut agité avec l'éther. L'éther prend la jaborine et cette remarque fondamentale due à M. Harnack, montre que cet auteur a bien réellement entre les mains la jaborine vraie. La solution barytique contient, outre une proportion variable de pilocarpidine, un corps complémentaire du premier, l'acide jaborique.

La jaborine se dépose de l'éther ou de l'alcool en une masse brune, se desséchant en un vernis cassant; précipitée par KOH du chlorhydrate, elle constitue un caséum s'agglomérant facilement par l'eau chaude. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide jaborique, d'où l'agitation avec l'éther l'extrait facilement; la baryte employée dans sa préparation est destinée à retenir complètement la pilocarpidine et l'acide jaborique.

La potasse concentrée est nécessaire pour attaquer à froid la jaborine. Il se produit une dissolution, et le liquide, porté à l'ébullition, ne contient plus que de la pilocarpidine. Le chlorhydrate extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, se transforme en chlorhydrate de pilocarpidine par l'ébullition avec HCl en excès. Les solutions de jaborine sont toujours douées d'une coloration brune, avec fluorescence verdâtre, que le charbon n'enlève pas complètement. La solution alcoolique du corps libre fournit: 1° par PtCl_4 en défaut, un précipité sale, gélatineux $[\text{PtCl}_4(\text{C}^{22}\text{H}^{32}\text{Az}^4\text{O}^4)_2]$; 2° par PtCl_4 en excès un précipité blanc jaunâtre $(\text{PtCl}_4, \text{C}^{22}\text{H}^{32}\text{Az}^4\text{O}^4)$;

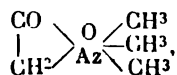
3° par AuCl^3 un précipité qui se fait seulement quand on est arrivé à saturer les deux azotes pyridiques $[(\text{AuCl}^3)^2\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^4\text{O}^4]$; 4° en présence de HCl en léger excès et par PtCl^4 , que celui-ci soit en défaut ou en excès, un même précipité $\text{PtCl}^4\text{H}^2\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^4\text{O}^4$. Ce corps se produit en moins grande quantité que l'acide jaborique, lorsqu'on chauffe la pilocarpine; il constitue un terme de passage.

Acide jaborique. — L'eau-mère barytique, saturée de CO^2 , consiste en un mélange de pilocarpidine et de jaborate de baryum.

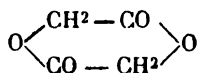
L'acide jaborique forme en effet avec les alcalis, des sels gommeux, solubles dans l'eau et dans l'alcool, indécomposables par CO^2 . Le nitrate d'argent agit en deux temps sur les jaborates au sein de l'eau. Il ne forme pas d'abord de précipité (formation de jaborate d'argent que l'on précipite par un grand excès d'alcool, poudre brune $\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5\text{Ag}$). Mais AzO^3Ag en excès fournit un volumineux précipité caséeux $\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5\text{Ag} + \text{AzO}^3\text{Ag}$. Cette réaction sert à préparer le corps pur, ou son nitrate par décomposition ultérieure de ce précipité par H^2S . La pilocarpidine qui accompagne primitivement l'acide jaborique se trouve éliminée; à l'état libre, elle ne précipite en effet AzO^3Ag qu'à la longue, avec production de nitrate et de sel d'argent cristallisé. L'acide jaborique libre est très semblable comme aspect à la jaborine, mais il est soluble dans l'eau, et l'éther n'en prend que des traces à la solution aqueuse. La potasse concentrée et chaude, HCl bouillant l'attaquent et le dédoublent en pilocarpidine et acide $\beta\text{Py}\alpha$ -lactique.

La solution alcoolique du corps libre donne : 1° par PtCl^4 en défaut, un précipité s'amassant rapidement en masse visqueuse $[\text{PtCl}^4(\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5)^2]$; 2° par PtCl^4 en excès, un hémichloroplatinate $[\text{PtCl}^4(\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5)^2] + 2\text{PtCl}^4\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5$ poudre jaune; par AuCl^3 , un dichloraurate vrai $[(\text{AuCl}^3)^2, \text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5]$. Le chlorhydrate et l'azotate sont des masses visqueuses; le premier donne au sein de l'eau par PtCl^4 en défaut, un précipité rapidement visqueux $\text{PtCl}^4\text{H}^2(\text{C}^{19}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{O}^5)^2$.

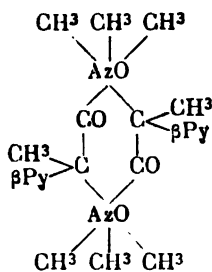
La jaborine et l'acide jaborique sont de grandeur moléculaire double. Ils résultent d'un mode de condensation spécial de la pilocarpine, condensation portant sur le groupe bétaine. Une bétaine peut être regardée comme un lactide



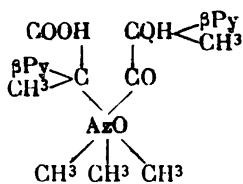
qui, au lieu de passer d'emblée à la forme double



est stable sous sa forme primitive. Mais elle n'en a pas moins cette propriété particulière. Ainsi sont engendrés de véritables dilactides et acide dilactique



Jaborine (dibétaine).



Acide jaborique (Acide dibétatique).

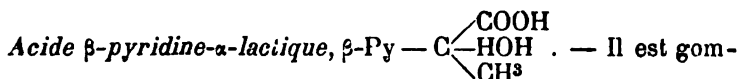
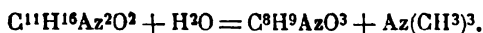
Ce qui est remarquable dans ces composés, c'est moins la stabilité relative de pareilles formes hexagonales en présence de HCl froid. Cette propriété est léguée à la jaborine et à l'acide jaborique par la pilocarpine dont le triangle résiste dans les mêmes conditions. Ce fait est dû à la proximité d'azote pyridique. C'est plutôt la physiologie nouvelle qu'y ont prise les groupements $-\text{OAz}(\text{CH}^3)_3$. Ils fonctionnent comme de véritables éthers salins et tendent dans les mêmes conditions à être inattaquables par la potasse.

DÉDOUBLEMENTS DE LA PILOCARPINE. — La pilocarpine se scinde facilement en divers produits. MM. Kingzett, Poehl, Harnack et Meyer, Chastaing en ont opéré le dédoublement en la chauffant à l'air libre avec de la potasse caustique. On reviendra plus loin sur les résultats complexes qu'ils ont obtenus.

Nous nous sommes attachés surtout à étudier les dédoublements de la pilocarpine dans deux circonstances différentes : 1° par l'ébullition de sa solution aqueuse ; 2° par oxydation au moyen du permanganate de potassium.

1° *Dédoublement par l'ébullition de la solution aqueuse.* — 5 grammes de pilocarpine furent mis en ébullition rapide au réfrigérant ascendant pendant douze heures consécutives ; une ébullition lente de quarante-huit heures ne donne pas d'aussi bons résultats. Un tube de Will chargé d'acide chlorhydrique étendu

termine l'appareil. Le réfrigérant est enfin renversé et la distillation poussée jusqu'à l'obtention de 1^u, 5, qu'on acidule avec le liquide du tube de Will. Par la concentration du distillatum on obtient à l'état de chlorhydrate des quantités voisines de 0^{sr}, 1 de triméthylamine. Le liquide résiduel est amené à 25 centimètres cubes, saturé par CO³K² pour détacher la majeure partie de la pilocarpidine. Celle-ci enlevée par l'alcool, on traite le résidu par HCl en excès, et après avoir amené à sec, on sépare par l'alcool le chlorhydrate de l'acide β-pyridine-α-lactique souillé d'un peu de pilocarpidine. On les sépare au sein de l'eau ou de l'alcool à l'état de chloraurates. Le chloraurate de pilocarpidine se dépose le premier et il reste dans la solution le chloraurate incristallisable de l'acide β-pyridine-α-lactique. On obtient environ 0^{sr}, 25 de ce dernier, quantité correspondante avec celle de la triméthylamine. De là, l'équation



meux, incristallisable comme son chlorhydrate, ses chloroplatinate et chloraurate normaux. Tous ces corps sont extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les trois derniers sont remarquables par la facilité avec laquelle ils perdent HCl, en une semaine au dessiccateur, en quelques heures à 60°. A la place du chloroplatinate, on trouve une masse confuse d'aiguilles prismatiques enchevêtrées PtCl⁴.(C⁸H⁹AzO³)². Le chloraurate modifié AuCl³C⁸H⁹AzO³ apparaît dans la masse visqueuse par groupes distincts d'aiguilles prismatiques rayonnées envahissant progressivement la masse entière; au microscope, elles sont striées longitudinalement, ce qui leur donne un aspect soyeux à l'œil nu. Elles paraissent appartenir au système du prisme droit à base rectangle, jaune intense, fusibles à 153-154°. Ces deux corps sont assez facilement solubles dans l'alcool. L'acide β-pyridine-α-lactique forme avec les alcalis des combinaisons gommeuses, indécomposables par CO², insolubles dans l'alcool à 86°. Ces combinaisons ne précipitent pas les sels de cuivre et précipitent le nitrate d'argent seulement en solution concentrée, mais elles précipitent bien ces corps après addition d'alcool. Le sel de baryum a été préparé en précipitant par l'alcool absolu la solution aqueuse très concentrée, lavant plusieurs fois à l'alcool absolu, à l'éther absolu, et séchant dans le vide sec. Ce corps, qui constitue une poudre blanche, absorbant avec une grande

énergie l'humidité de l'air pour passer à l'état de sel gommeux, a été soumis à la distillation sèche, opération sur laquelle on reviendra.

2° *Dédoublément par oxydation.* — L'acide azotique fumant n'attaque la pilocarpine que pour la faire passer à l'état de pilocarpidine ; on perçoit le moment de l'attaque quand il se dégage des vapeurs nitreuses (destruction du nitrate de méthyle par l'acide azoteux). Ce fait de stabilité de la pilocarpidine relève des observations de M. Franchimont et d'Anderson, qui ont montré que l'acide azotique n'attaque ni la pyridine, ni la triméthylamine, ni la triéthylamine, etc.

Le permanganate de potassium peut attaquer la pilocarpine par son groupe triméthylamine. Chose remarquable : alors la molécule quand on la récupère après l'oxydation se trouve scindée en deux tronçons.

L'acide β -pyridine-méthylamidomalonique, β Py — C $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{AzHCH}^3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, qui

semblait devoir être le premier produit d'oxydation, ne paraît pas stable et n'a pu être obtenu.

L'opération a été faite en mêlant 1 molécule de nitrate de pilocarpine et 6 de permanganate de potassium. On a oxydé ainsi 3 grammes de nitrate pour 3 litres de solution. On prit comme témoin de la marche de l'oxydation, pour un volume de solution totale, 1 molécule de nitrate de triméthylamine, et 4 de permanganate. La décoloration, lente à froid dans l'un et l'autre cas, au point qu'il faut attendre cinq minutes pour constater un changement de teinte manifeste, est complète en une heure à 80°. La triméthylamine a fourni de la méthylamine avec un peu d'ammoniaque. La pilocarpine donne les mêmes corps, et, de plus, fournit le noyau qu'il contient sous forme d'acide β -pyridine-tartronique. Pour l'obtention de ce dernier, le liquide d'oxydation de la pilocarpine a été filtré, acidifié par HCl, amené à 50 centimètres cubes, et chauffé sur CO^3K^3 dans un courant d'air. On a recueilli ainsi au tube de Will la moitié de l'azote total de la pilocarpidine à l'état de CH^3Az et AzH^3 . Le résidu acidifié par HCl, amené à sec, est repris par l'alcool qui dissout le chlorhydrate organique. Il suffit pour le purifier d'un peu d'acide β -pyridinecarbonique, d'ajouter de quelques gouttes d'acétate de cuivre la solution concentrée et légèrement basique. Celui-ci précipite l'acide β -pyridinecarbonique.

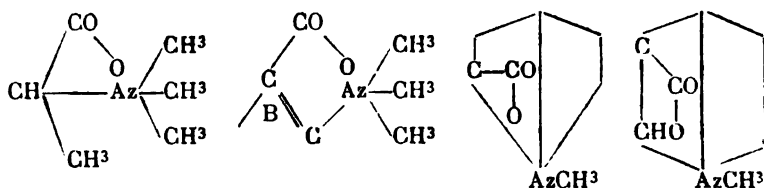
Acide β -pyridine-tartronique, β Py — COH $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$. — Il est si-
rupeux, incristallisable; il a été préparé en chauffant son chlorhy-

drate à 60° pendant quelques heures, enlevant HCl en excès par AgOH, puis l'excès de ce dernier par H²S. Si, dans cette opération, le chlorhydrate est chauffé en présence d'alcool, il perd son HCl; mais l'acide s'est éthérifié, et il se produit une huile visqueuse, à odeur de punaise, insoluble dans l'eau et les alcalis dilués, saponifiable par les alcalis chauds, et qui constitue dès lors un éther diéthylique. Le chloraurate de l'acide ne cristallise pas, même après un mois d'exposition, au dessiccateur et en absence de HCl. AuCl³, ajouté en excès comme témoin, cristallise seul. Ce corps dibasique forme avec les alcalis des sels à réaction alcaline indécomposables par CO², insolubles dans l'alcool absolu, très peu soluble dans l'alcool à 50°. Le sel de baryum a été obtenu en précipitant par l'alcool la solution aqueuse concentrée, lavant à l'alcool absolu, et séchant dans le vide sec [(C⁸H⁵AzO⁵)Ba]. Dissous dans l'eau et amené à sec, il constitue une masse gommeuse, perdant progressivement de l'eau pour finir par former un trihydrate confusément cristallin (+3H²O). Le sel d'argent est un précipité peu soluble dans l'eau (C⁸H⁵AzO⁵Ag²). Le sel de cuivre ne se précipite qu'après addition d'alcool, et le liquide, devenu acide, renferme l'acétate de l'acide βPyC⁸H⁴AzCOH=(COOCuOH)²+H²O. Ce corps perd facilement H²O par dessiccation.

1 gramme d'acide β-pyridine-tartrique, repris pour l'attaque définitive par le permanganate de potassium moyennement concentré, se détruit instantanément à 125°, rapidement à l'ébullition, plus lentement à 80°. Dans ces diverses conditions, il donne naissance à un seul et même acide, l'acide β-pyridinecarbonique. Ce corps a été préparé en précipitant par l'acétate de cuivre la solution décolorée, sans en mettre un excès. Il a été déjà décrit et analysé par M. Echsner de Coninck. L'acide libre cristallin, obtenu par le traitement connu, est fusible en brunissant à 233-234°, et se sublime dès 180°.

Les faits précédents prouvent : 1° qu'il n'existe dans la pilocarpine qu'une chaîne latérale en place β, vis-à-vis du noyau de pyridine; 2° que la pyridine est substituée en place α dans cette chaîne (obtention d'un acide β-pyridine-tartrique par oxydation incomplète); 3° que la chaîne constitue un groupement lactique, la pilocarpine devenant la triméthylbétaine correspondant à cet acide. Mais ici se pose une importante question. La pilocarpine est-elle α ou β-alanine. M. Bruhl avait déjà pensé à une pareille isomérisie en nommant la triméthylalanine ordinaire, triméthyl α-propiobétaine. Mais MM. Körner et Menozzi ont essayé en vain d'engendrer l'isomère β en partant de la β-alanine de M. Lewkowitch; toutefois

les β -dérivés existent dans certains cas comme le prouve la série suivante

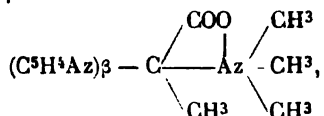


D'autre part, M. Schützenberger a indiqué, au cours de ses recherches sur les albuminoides, qu'on pouvait rencontrer dans la nature des β aussi bien que des α -alanines, l'acide aspartique représentant l'un et l'autre prototype; et, de fait, M. Hartz a rencontré un isomère de l'alanine, l'acide sarcosique.

4 grammes du β -pyridine-lactate de baryum sont réunis et distillés, la décomposition n'est pas nette avec le sel sec, parce qu'il s'agit de la destruction d'un carboxyle lactique. Au delà de 140° commence à passer un mélange complexe de bases, l'une soluble, les autres insolubles et mêlées de goudron. Elles passent principalement : la première à 160° , les autres à 180° et au delà. Le distillatum aqueux est agité avec l'éther pour éliminer ces dernières, il retient l'hydroxéthylpyridine cherchée (β Py — CH, OHCH ^{3}) dont on n'a pas obtenu plus de $0^{\text{sr}},4$. Ce corps constitue un fluide visqueux, miscible à l'eau, l'alcool, l'éther qui n'en enlève que peu à la solution aqueuse. Il donne par PtCl ^{4} au sein de l'eau un précipité jaune-brun, peu soluble, facilement altérable par la chaleur [PtCl ^{4} (C ^{7} H ^{9} AzO) ^{2}]. Ce corps est intégralement soluble dans HCl dilué, et la solution, amenée à sec, abandonne une masse gommeuse se prenant à la longue en un mélange de fines aiguilles et de larges lamelles de chloroplatinate acide. Le chlorhydrate est gommeux. Maintenu en solution alcoolique à 60° avec AuCl ^{3} , il donne rapidement un miroir, et, récupéré au bout de deux heures de réaction, il donne maintenant par PtCl ^{4} un précipité en solution aqueuse. Le précipité jaune pâle, volumineux, renferme PtCl ^{6} H ^{2} (C ^{7} H ^{9} AzO + H ^{2} O) ^{2} . Il n'est autre que le chloroplatinate de l'hydrate du β -pyridine-méthylcarbonyle, identique à celui de synthèse qui lui a été directement comparé [β — Py C(OH) ^{2} CH ^{3}]. Le chlorhydrate primitif, évaporé à l'air plusieurs fois, brunit fortement, et l'on sépare alors d'emblée par KOH de l'acide β -pyridine-carbonique, réaction singulière, mais qui s'explique si l'on connaît les propriétés spéciales de l'acétone précédente (engendrées d'ailleurs ici primitivement par l'oxydation).

Ces réactions définissent nettement une base hydroxylée (base-alcool secondaire), et, par suite, la nature α -hydroxylée de l'acide β -pyridine-lactique de la pilocarpine. Ce qui termine la démonstration.

La pilocarpine doit donc être représentée par la formule de structure suivante :



formule qui montre qu'une moitié de la molécule est bétaine et l'autre pyridine.

Les réactions qui suivent expliquent, au contraire, les résultats anciennement obtenus par les auteurs.

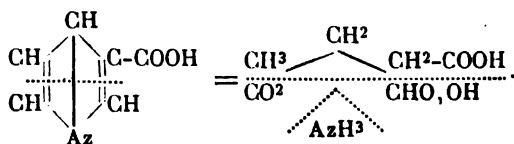
Jabonine. — 2^{er},50 de pilocarpidine ou de pilocarpine barytique sont distillés, le résultat final étant le même dans l'un ou l'autre cas. A 170°, sous la pression de 0^m,04, il a commencé à passer une base volatile, la majeure partie passant à 185-190°, pour aller en s'affaiblissant jusqu'à 230°. Sous la pression normale, la base commence à passer à 210°; elle a son maximum de passage à 235-240°, et continue jusqu'au delà de 250°. Le produit très impur de la distillation est évaporé plusieurs fois à l'air avec HCl fumant pour détruire un corps accessoire, qui se colore en rouge avant de se résinifier tout à fait. On purifie la base d'une deuxième portion résinifiable en employant en dernier lieu AzO³H, au lieu de HCl; puis on distille avec de l'eau, pour la purifier tout à fait; la base est mise en liberté par KOH. Elle constitue une huile d'odeur fétide, butyreuse et pyridique à la fois, brune, jaune d'or, incolore, suivant qu'on s'arrête dans la purification au traitement de HCl ou AzO³H, ou seulement à la distillation finale. Le chlorhydrate et l'acétate sont des masses confusément cristallines, très déliquescentes. Ces corps fournissent par AuCl³ et PtCl⁴, au sein de l'eau seulement, quatre précipités qui correspondent aux formules :



Ce sont des précipités amorphes s'agglomérant facilement, au sein de l'eau chaude ou de l'alcool dilué, en huiles visqueuses se concrétant à nouveau au contact de l'eau froide, particulièrement solubles dans l'alcool. Leur série régulière montre que la base est monacide; elle indique dès lors qu'il faut se mettre en garde contre une analogie avec la spartéine, malgré la formule homologue géné-

ralement admise pour celle-ci ($C^{15}H^{26}Az^3$). La jaborine a pour formule $\beta\text{-Py}-CH(CH^3)-Az(CH^3)^3$.

Cette base a été obtenue par MM. Kingzett, Poehl, Harnack et Meyer, qui la rapprochèrent à tort de la conine dans des conditions qui méritent d'être expliquées. Ces auteurs firent un mélange de pilocarpine et de potasse caustique, et ils distillèrent. Ils ont distillé, en réalité, un mélange de pilocarpine et de pilocarpine potassique se comportant indépendamment : la première donne de la triméthylamine à 150° ; la seconde donne, au delà de 200° , la jaborine, que l'odeur et la coloration rouge signalées plus haut firent comparer à la conine. M. Chastaing a opéré différemment : il fait un mélange plus intime avec potasse en excès ; dans ces conditions, la potasse fondante brûle les deux moitiés de la molécule. La triméthylamine n'est plus représentée que par la di- et la monométhylamine, et le noyau pyridique est lui-même attaqué avec formation d'ammoniaque et d'acide butyrique. Ce fait n'a rien d'anormal ; il cadre bien, au contraire, avec ce que l'on sait de la structure de ce noyau :



SYNTHÈSE DE LA PILOCARPINE. — La synthèse de la pilocarpine a été obtenue en partant de l'acide β -pyridino- α -lactique. Elle a lieu en deux phases :

1° Transformation de l'acide β -pyridino- α -lactique en pilocarpidine ;

2° Transformation de la pilocarpidine en pilocarpine.

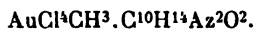
1° *Transformation de l'acide β -pyridino- α -lactique en pilocarpidine.* — Sur 1 gramme d'acide β -pyridino- α -lactique, on mit 100 grammes de sulfure de carbone contenant 10 grammes de PhBr^3 , et on soumit à la distillation. Le résidu rouge vif fut traité par l'eau, et la liqueur fauve obtenue, saturée par Ba(OH)^2 , dont on enleva l'excès par un courant d'acide carbonique, fut amenée à sec à une température ne dépassant pas 60° . Le résidu, purifié plusieurs fois par l'alcool, fut mis en présence de HBr et de AuCl^3 , et fournit une solution rouge vif, abandonnant à la dessiccation des agrégats de paillettes cramoisis, plus solubles dans l'alcool que dans l'eau, et qu'il suffit de laver à l'eau pour les priver complètement de baryum. Le dosage du brome et celui de l'or furent exé-

cutés sur une petite quantité de matière. Ils firent reconnaître le bromaurate normal de l'acide β -pyridine- α -bromopropionique $\text{AuBr}^4\text{H}_2\text{C}^3\text{H}^2\text{BrAzO}^2$.

Tout le reste du sel d'or servit à la préparation de l'acide. On traita le sel d'or par H^2S au sein de l'alcool. On obtint un résidu sirupeux d'acide libre qui fut alors dissous dans une solution de triméthylamine, et le tout fut enfermé dans un tube scellé et chauffé progressivement au bain d'huile à 150° pendant quelques heures. Le contenu du tube fut amené à sec, et le résidu, repris par une solution aqueuse de carbonate de potasse, laissa surnager quelques gouttes huileuses d'alcaloïde, qu'on recueillit par l'alcool éthéré et qu'on purifia par le charbon. L'étude du sel d'or modifié obtenu avec cette base montre qu'on est en présence du chloraurate modifié de pilocarpidine $\text{AuCl}^3(\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^2)$, fusible à 144° , contenant seulement quelques traces de pilocarpine.

2° *Transformation de la pilocarpidine en pilocarpine.* — Cette réaction offre de l'intérêt, parce qu'il faut rendre un seul des azotes tertiaires de la pilocarpidine, l'azote extra-pyridique, pentavalent par l'addition d'un méthylhydrate (place 2), et maintenir tertiaire l'azote pyridique (place 1).

La pilocarpidine, maintenue en solution alcoolique avec CH^3I en excès à 60° , en absorbe rapidement une seule molécule, et le résultat n'est pas différent quand on chauffe à 100° cette même solution. L'iodométhylate, difficilement cristallisable, traité successivement par AuCl^3 , fournit un précipité huileux, jaune pâle, cristallisant du jour au lendemain en un magma de grandes aiguilles prismatiques enchevêtrées, fusibles à 152 - 153° .



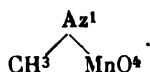
Une seule fusion suffit pour leur faire perdre CH^3Cl . On abandonne à la cristallisation. Le produit fond à 144° , point de fusion du chloraurate modifié de pilocarpidine.

La pilocarpidine en solution méthylique concentrée, employée pour ne pas laisser trop élever la température, additionnée d'un excès de CH^3I , puis, peu à peu, de KOH en fragments, absorbe CH^3I (place 1) et $\text{CH}^3.\text{OH}$ (place 2). L'iodométhylate est obtenu en traitant la liqueur par CO^2 et en récupérant la couche alcoolique surnageante. Il est identique à celui obtenu en faisant absorber CH^3I à la pilocarpine en solution alcoolique à 60° .

Le méthylhydrate de pilocarpidine, obtenu par AgOH , et l'iodométhylate correspondant, porté à l'ébullition au sein de l'eau, fournit de la pilocarpidine. Il a été impossible d'enlever nettement

$\text{CH}_3.\text{OH}$ (1) et laisser en place le méthylhydrate (2). Pourtant, l'enlèvement du méthylhydrate (1) précède l'enlèvement du méthylhydrate (2). Car, dans les réactions incomplètes, on peut séparer de petites quantités de pilocarpine de la masse de pilocarpidine formée.

Ces méthodes n'ayant pas conduit au résultat cherché, on a eu recours à l'oxydation pour détruire exclusivement le méthylhydrate (1). Pour la limiter à ce point, on a choisi, comme moyen d'oxydation, le permanganate d'argent. Par sa réaction sur l'iodométhylate de pilocarpidine, il engendre un groupe instable



se détruisant lui-même, à l'exclusion des autres éléments de la pilocarpidine. L'iodométhylate en solution aqueuse est additionnée de permanganate d'argent, jusqu'à la précipitation de la plus grande partie de l'iole. L'oxydation est instantanée, et il ne reste plus en solution que de l'acide formique et de la pilocarpine. En récupérant par l'alcool la pilocarpine détachée de l'eau par CO_3K^2 en poudre, celle-ci fournit un chloraurate $\text{AuCl}^3\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$, fusible à 86° , comme celui préparé directement avec la pilocarpine naturelle.

Remarquons, en terminant, qu'on observe fréquemment des sels gommeux avec les divers produits obtenus dans la synthèse de la pilocarpidine et de la pilocarpine, et surtout avec le mélange de la pilocarpidine et de la pilocarpine, fait déjà entrevu par MM. Harnack et Meyer pour la pilocarpine naturelle. Ce phénomène, à peu près limité aux sels d'or, diffère de la production de la jaborine, et consiste seulement en une modification physique qui se produit quand on chauffe au-dessous de 100° , température insuffisante pour les modifier chimiquement. Il est donc fort différent de la production chimique de la jaborine. Le traitement au noir animal, le séjour dans la glace, la précipitation lente en solution étendue, surtout en présence d'acide azotique qui retarde la précipitation, ramènent l'état cristallin primitif.

Les propriétés physiologiques de la pilocarpine de synthèse sont les mêmes que celles de la pilocarpine naturelle. Sur un chien légèrement curarisé, on introduit et on fixe une canule dans le conduit Wharton d'une des glandes sous-maxillaires. Puis on fait dans la veine saphène interne une injection d'une petite quantité de pilocarpine de synthèse; aussitôt il se produit un écoulement

salivaire très abondant qui persiste longtemps, jusqu'à la mort de l'animal, que l'on tue par une piqûre du bulbe. Cet écoulement ressemble, par tous ses caractères, par son abondance, par la nature de la sêlve, à la salivation que détermine la pilocarpine extraite du jaborandi.

2° Une grenouille est disposée pour le tracé cardiographique avec la pince de Marey. Huit gouttes de la solution sont mises en trois fois sur le cœur. Les battements de cet organe diminuent peu à peu de force, et, avant qu'ils soient complètement arrêtés, on y projette quelques gouttes de solution d'atropine; aussitôt les battements reprennent de la vigueur, et une seconde dose d'atropine les ramène presque à leur force normale.

N° 429. — Sur la fonction chimique de l'inosite; par M. LORIN.

I. — Dans une note (1), j'ai indiqué cette caractéristique :

« Les alcools polyatomiques proprement dits décomposent, au-dessous de 100°, l'acide oxalique ordinaire en eau, en acide carbonique et en acide formique. Ils se combinent successivement avec une partie de l'acide formique, en donnant lieu finalement, d'une part, à une formine de l'alcool employé; et, d'autre part, à de l'acide formique aqueux, qui atteint et conserve le titre de 56 0/0 en acide formique vrai, comme l'in-lique l'équivalence :



II. — Cette caractéristique a été étendue au cas de l'acide oxalique déshydraté, pour obtenir de suite de l'acide formique très concentré (*C. R.*, mai 1875), et même cristallisable (*C. R.*, août 1875). Elle a été modifiée sous cette forme, source d'oxyde de carbone, caractéristique des formines et des alcools polyatomiques (*C. R.*, mai 1876). Enfin, j'en ai fait l'application dans cette note :

« L'acide oxalique déshydraté peut servir à caractériser les alcools polyatomiques [fonction chimique de l'inosite (*C. R.*, mai 1877)]. »

III. — Cette note se termine ainsi :

« On sait que l'inosite jouit d'une certaine stabilité, et l'on connaît une combinaison de ce corps avec l'acide nitrique, l'inosite hexanitrée. Ces considérations et d'autres ont conduit à étudier l'action des acides oxaliques sur l'inosite.

« L'acide oxalique ordinaire, réagissant sur quelques grammes d'inosite dont on pouvait disposer, a donné, au bain d'eau salée,

(1) *Bull.*, t. 44, p. 367, 1870.

un dégagement constant d'acide carbonique, et des acides formiques dosant 2, 5, 9, 13, 16, 26, 40, 50, 53, en acide formique vrai. Par l'addition, faite ensuite, de l'acide oxalique déshydraté, on a eu une série d'acides formiques dont la richesse n'a pas dépassé 75 0/0, avec production d'acide carbonique mélangé d'oxyde de carbone ; tandis que l'acide oxalique déshydraté, seul, servant en quelque sorte de témoin, n'a rien fourni. Les dosages d'acide formique ont été faits avec l'eau de baryte, et après quelques mois qu'ont duré ces nombreuses réactions, le produit résultant, quoique un peu coloré, avait résisté, et donnait encore facilement, avec l'acide oxalique, les phénomènes ordinaires. Ces faits imposent cette conclusion : *l'inosite est un alcool polyatomique proprement dit.* »

L'une des conclusions de la note est :

« Que les expériences faites avec l'acide oxalique déshydraté fournissent une nouvelle caractéristique des alcools polyatomiques, *parmi lesquels il faudrait ranger l'inosite.* »

IV. — On lit à l'article *Inosite* (Supplément du *Dict. de Wurtz*, p. 980) :

« Chauffée avec l'acide oxalique, l'inosite fournit, comme les autres alcools polyatomiques, de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'oxyde de carbone (Lorin). »

Qu'il me soit permis de faire remarquer que, dans sa note sur la sorbine et sur la sorbite (*Bull.*, 1880, t. **34**, p. 219), M. C. Vincent s'exprime ainsi :

« La sorbite, isomérique de la dulcite et de la mannite, se comporte comme ces substances en présence de l'acide oxalique, ce qui vient confirmer sa fonction d'alcool polyatomique. (Suit le détail des expériences.) »

V. — En résumé, il y a *dix ans* que j'ai fait connaître la fonction chimique d'alcool polyatomique de l'inosite, par des réactions nettes, appliquées depuis à d'autres corps.

N° 130. — Sur quelques produits engendrés par l'action du gaz chlorhydrique sur la glycérine ; par MM. Ad. FAUCONNIER et J. SANSON.

Toutes les personnes qui ont essayé de préparer de grandes quantités de dichlorhydrine de la glycérine, ont pu remarquer quelles difficultés présente cette préparation. Si l'on emploie le procédé de Carius (action du chlorure de soufre), l'opération est longue et ne donne que d'assez mauvais rendements (1/3 environ

de la glycérine); de plus, ce procédé ne permet d'opérer que sur des quantités de glycérine relativement faibles.

Le procédé de Reboul (action du gaz chlorhydrique à 100° sur un mélange d'acide acétique et de glycérine) présente l'inconvénient de fournir un produit dont la distillation, même dans le vide, est fort pénible, par suite de soubresauts du liquide impossibles à éviter.

Ayant à préparer d'assez grandes quantités de dichlorhydrine comme matière première d'un travail que nous présenterons ultérieurement à la Société, nous avons songé à appliquer une méthode qu'on employait dans les dernières années, au laboratoire de Wurtz, pour la préparation de la monochlorhydrine du glycol; cette méthode consiste à chauffer le glycol dans un appareil distillatoire, à la température d'ébullition de la monochlorhydrine, en y faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec. On recueille dans ces conditions un mélange d'acide chlorhydrique aqueux et de monochlorhydrine, qu'il n'y a plus qu'à séparer.

Nous avons donc soumis la glycérine sèche à l'action du gaz chlorhydrique à la température de 180-200°, dans un appareil distillatoire: l'opération faite sur 3 kilogrammes de glycérine dure environ cinq jours. Le liquide acide qui distille, soumis à la distillation fractionnée dans le vide, donne:

1° Au-dessous de 80°, de l'acide chlorhydrique aqueux, entraînant une petite quantité d'une matière huileuse, précipitable par l'eau et sur laquelle nous reviendrons plus tard;

2° De 80° à 120°, un mélange des deux dichlorhydrines glycériques: cette fraction forme environ la moitié du poids de la glycérine;

3° De 120-150°, un mélange de monochlorhydrine glycérique et d'un corps qui cristallise dans le récipient;

4° Au-dessus de 150°, des produits dont nous avons à peine commencé l'étude.

Le corps cristallisé qui passe avec la monochlorhydrine est peu abondant, environ 0,75 0/0 de la glycérine employée. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il se présente en aiguilles blanches, fusibles à 109-110°.

Il donne à l'analyse les mêmes chiffres que l'épichlorhydrine.

ANALYSES.

1°	Matière.....	0,2487
	CO ²	0,3558
	H ² O.....	0,1277

2°	Matière.....	0,2987
	CO ²	0,4261
	H ² O.....	0,1506
3°	Matière.....	0,4578
	AgCl.....	0,7082

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour C ⁴ H ⁵ OCl.
C.....	39,01	38,90	—	38,91
H.....	5,70	5,60	—	5,40
Cl.....	—	—	38,25	38,37

Le composé dont il s'agit ne peut donc être qu'un polymère de l'épichlorhydrine. Nous nous occupons actuellement de déterminer sa grandeur moléculaire et d'établir sa constitution.

Nous ajouterons en terminant qu'il est extrêmement soluble à froid dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud. L'eau ne le dissout qu'à l'ébullition, et lentement; elle l'abandonne par refroidissement, en aiguilles qui peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur.

Paris, Faculté de médecine.

N° 131. — Produits d'oxydation de la matière noire azulmique obtenue par l'électrolyse du charbon de cornue purifié dans un courant de chlore, en solution ammoniacale, par M. A. MILLOT.

La composition de la matière noire obtenue en évaporant au bain-marie le liquide d'électrolyse, puis épuisant le résidu sec, d'abord par l'alcool qui enlève l'urée, le biuret, le nitrate de guanidine et une partie de l'ammélide, enfin par l'eau qui en sépare encore de l'ammélide, est la suivante :

C.....	35,50
H.....	2,00
Az.....	36,30
O.....	26,20

Cette substance renferme de l'ammélide rendue insoluble par les évaporations successives et, en outre, une petite quantité de carbone très divisé qui passe au travers des filtres. Il n'est donc pas possible de déterminer exactement la composition de la matière azulmique.

MM. Garodi et Mascazzini ont oxydé cette matière par l'hypo-

chlorite de soude et ont annoncé avoir obtenu l'acide mellique et ses dérivés. J'ai répété cette expérience, mais la grande quantité de chlorures formés rend très difficile l'étude des produits d'oxydation. Afin de ne pas introduire de corps étrangers fixes, j'ai employé l'eau oxygénée purifiée et concentrée par le procédé de M. le Dr Hanriot.

J'ai traité dans chaque expérience 10 grammes de matière azulmique lavée. Celle-ci est dissoute dans l'ammoniaque et filtrée, puis l'ammoniaque est chassée au bain-marie, on obtient un liquide gélatineux dans lequel la matière précipitée se trouve à un état de division très grand et favorable à l'oxydation.

La solution concentrée est additionnée de 50 centimètres cubes d'eau oxygénée à 60 volumes, pouvant fournir trois litres d'oxygène naissant; on maintient le tout au bain-marie pendant dix ou douze heures. Il reste encore de l'eau oxygénée, mais si l'on prolonge l'action de la chaleur plusieurs jours, l'oxydation va trop loin et l'on détruit les produits formés.

On filtre bouillant, il se dépose par refroidissement de l'ammélide que l'on sépare par filtration, on concentre les liquides et on en sépare encore de l'ammélide. Enfin les liquides concentrés sont évaporés dans le vide sec.

On obtient une masse cristalline qui est épuisée à plusieurs reprises par l'alcool.

La matière noire non oxydée est ajoutée à une opération suivante d'oxydation. Si on la traite de nouveau à plusieurs reprises par l'eau oxygénée, il finit par rester un résidu blanc gélatineux d'ammélide.

Le liquide alcoolique évaporé donne une cristallisation d'acide cyanurique que l'on purifie par un traitement à l'acétate de plomb, puis à l'hydrogène sulfuré.

Les cristaux obtenus s'effleurissent sur l'acide sulfurique et le résidu est anhydre.

L'analyse de la matière sèche a donné :

	Moyenne de trois analyses.	Acide cyanurique.
C.....	28,50	27,90
Az.....	32,00	32,55
H.....	2,70	2,32
O.....	36,80	37,21

La solution donne la réaction violette de l'acide cyanurique avec le sulfate de cuivre ammoniacal, et la cristallisation à chaud avec la soude caustique indiquée par M. Hofmann.

Les derniers liquides d'épuisement alcoolique ont donné, au lieu des cristaux ordinaires, de l'acide cyanurique hydraté, qui sont des prismes obliques à base rhomboïdale, de gros prismes rhomboïdaux ou des paillettes nacrées, ayant la même composition et la même quantité d'eau d'hydratation que l'acide cyanurique ordinaire. Ce corps ressemble beaucoup à une modification que Liebig a nommé acide cyanilique, mais que d'autres chimistes ont considéré comme de l'acide cyanurique impur.

Dissous dans l'acide sulfurique concentré et précipité par l'eau, on obtient la forme cristalline ordinaire

Le résidu insoluble dans l'alcool est du sulfate d'ammoniaque; l'acide sulfurique, provenant de l'eau oxygénée qui est toujours un peu acide.

On n'obtient donc comme produit d'oxydation de la matière azulmique par l'eau oxygénée que : de l'ammélide, de l'acide cyanurique, du sulfate d'ammoniaque.

N° 132. — De quelques permanganates nouveaux ;
par M. T. KLOBB.

Dans une courte note publiée l'année dernière (1), je faisais connaître l'existence d'une nouvelle classe de combinaisons obtenues en ajoutant à froid du permanganate de potasse à certains sels métalliques en dissolution ammoniacale. C'est ainsi, par exemple, qu'on obtient, avec l'azotate d'argent, le composé $\text{MnO}^4\text{Ag}, 2\text{AzH}^3$, poudre cristalline, violet noir, se décomposant à chaud avec détonation. Les sels de cuivre, de cadmium, de nickel, de zinc, engendrent des combinaisons analogues, dont je poursuis l'étude en ce moment. Les sels de cobalt, au contraire, sont immédiatement oxydés et ne donnent qu'un précipité brun, qui contient du cobalt et du manganèse. Ces résultats m'engagèrent à étudier aussi l'action du permanganate sur les sels ammoniocobaltiques à base de sesquioxyde. Parmi ces dérivés si nombreux, comme l'on sait, j'ai d'abord choisi ceux à 12 molécules d'ammoniaque : ce sont les sels dits *lutéocobaltiques*, à cause de leur couleur jaune, qui répondent à la formule $\text{Co}^2.12\text{AzH}^3.X^6$. J'ai pris comme point de départ le chlorure qui, en raison de sa solubilité assez considérable, se prêtait mieux que tout autre sel aux doubles décompositions : il a été préparé selon un procédé indiqué par Braun (2) en chauffant du chlorure de cobalt en solution ammonia-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 9 août 1886.

(2) *Ann. der Pharm.*, t. 42.

cale avec du chlorure d'ammonium et du bioxyde de plomb. On va voir qu'il est non seulement possible de préparer le permanganate correspondant, mais que ce dernier a une grande tendance, en outre, à engendrer des sels doubles, ainsi que la plupart des autres dérivés ammoniocobaltiques.

Permanganate lutéocobaltique $[\text{Co}^2.12\text{AzH}^3]6\text{MnO}^4$. — Pour préparer ce sel, on mélange des dissolutions concentrées et chaudes de 1 molécule de chlorure lutéocobaltique (535) et 12 molécules MnO^4K (1897). La température du liquide ne doit pas dépasser 60° . Il se forme par le refroidissement une cristallisation assez abondante, composée de permanganate lutéocobaltique, presque insoluble, et d'un sel cristallisé en lames hexagonales; ce dernier se produirait en plus grande proportion si l'on n'avait pas pris un grand excès de permanganate de potasse. On lave à l'eau froide jusqu'à ce que le sel hexagonal, qui est beaucoup plus soluble, se soit dissous; on essore sur du coton de verre et on fait recristalliser le produit dans de l'eau à 60° . Il se dépose ainsi de petits octaèdres noirs, qu'on fait sécher sur l'acide sulfurique.

Soumis à l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

	Théorie.	Trouvé.
Co	11,39	11,47
Mn	31,85	31,48
Az	16,21	16,19
H	3,47	3,50

Le permanganate lutéocobaltique constitue de petits cristaux brillants, très peu solubles dans l'eau froide (1 p. exige 1,388 p. d'eau à 0°), plus solubles dans l'eau chaude, en se décomposant partiellement. Chauffé, il détone assez fortement et fait explosion sous le choc du marteau. Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il se transforme en chlorure de manganèse et chlorure lutéocobaltique.

Chloropermanganate lutéocobaltique $[\text{Co}^2.12\text{AzH}^3] < \frac{\text{Cl}^4}{2\text{MnO}^4}$. —

Se produit par l'union directe des deux composants. On fait dissoudre 4 grammes (environ 8 mol.) de chlorure lutéocobaltique dans 65 à 70 centimètres cubes d'eau chaude, puis on ajoute 1 gramme (environ 1 mol.) de permanganate lutéocobaltique réduit en poudre. On filtre rapidement, on laisse refroidir; il se dépose ainsi de petites lamelles noires qu'on lave avec la quantité d'eau strictement suffisante, et qu'on fait sécher à 50° . Ainsi pré-

paré, ce corps a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Théorie.	Trouvé.
Az	23,93	23,90
Cl..... ;	20,24	20,51
H.....	5,12	5,39

Ce sont de petits cristaux aplatis, de la forme d'un hexagone régulier, rouges ou bruns par transparence, noirs lorsqu'ils sont vus en masse. Ils sont peu stables ; l'eau les décompose en leur enlevant surtout du chlorure, mais ils se dissolvent sans décomposition dans une solution de chlorure lutécobaltique. Chauffés brusquement, ils détonent en dégageant de l'ammoniaque, mais ils ne font pas explosion sous le choc du marteau.

Brompermanganate lutécobaltique $[\text{Co}^3.12\text{AzH}^3] < \frac{\text{Br}^4}{2\text{MnO}^4}$. —

Ce sel, qui est l'analogue du précédent, peut se préparer par un procédé tout semblable, en chauffant ensemble 1 molécule de permanganate et 2 molécules de bromure lutécobaltique (1). Mais il est plus simple de partir directement du permanganate de potasse. A cet effet, on mélange des dissolutions tièdes de 3 molécules MnO^4K (474,3) et de 1 molécule $\text{Co}^3.12\text{AzH}^3\text{Br}^6$ (802). On abandonne pendant six heures ; au bout de ce temps, on recueille les cristaux qui se sont formés, et, après les avoir lavés avec un peu d'eau froide, on les fait sécher à 50°. A l'analyse, ils ont donné les nombres suivants :

	Théorie.	Trouvé.
Az	19,09	19,25
Br	36,36	35,41
H.....	4,09	4,50

Ce sont des lames hexagonales brillantes, qui ressemblent au chlorpermanganate. Mais elles sont beaucoup plus stables. L'eau ne paraît pas les dédoubler, même à l'ébullition ; du reste, elles se comportent, en toutes circonstances, comme le dérivé chloré correspondant.

Combinaison du chlorure de potassium avec le chlorure et le permanganate lutécobaltiques $[\text{Co}^3.12\text{AzH}^3] < \frac{\text{Cl}^3.2\text{KCl}}{4\text{MnO}^4}$. — On a

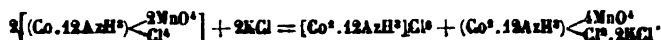
vu plus haut que, dans la réaction du permanganate de potasse sur le chlorure lutécobaltique, il se produisait, outre le composé $[\text{Co}^3.12\text{AzH}^3]6\text{MnO}^4$, un sel plus soluble, cristallisant en

(1) S'obtient par double décomposition entre le bromure de potassium et le chlorure lutécobaltique.

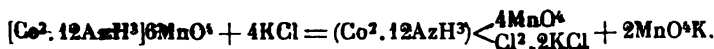
lames hexagonales. C'est là une réaction très sensible pour le liquide dodécammomié, pourvu que le permanganate ne soit pas en grand excès. Il se dépose, dans ce cas, au bout d'un temps variable, de jolis cristaux à contours très nets, qui sont d'un beau violet lorsqu'on les examine au microscope. Pour obtenir ce sel à l'état de pureté, on mêle des dissolutions concentrées et froides de 1 molécule $\text{Co}^2.12\text{AzH}^3.\text{Cl}^6$ et 3 molécules MnO^4K (535 et 474,3). Peu à peu le sel violet cristallise. Au bout de quelques heures, on filtre, on essore à la trompe, on lave avec le moins d'eau possible, puis on fait sécher à 50° . Ce nouveau sel a une composition plus complexe que les précédents; il contient du potassium. Voici les résultats de l'analyse :

	Théorie.	Trouvé.
Co	11,58	11,36
Mn	21,54	21,71
K	7,66	7,73
Az	16,50	16,43
H	3,53	3,10
Cl	13,94	13,72

Je crois devoir considérer ce corps comme une combinaison de chlorure de potassium avec le chlorure et le permanganate lutéocobaltiques. Cette manière de voir repose sur certains modes de formation, ainsi que sur la décomposition du sel. En effet, je l'ai obtenu aussi en faisant dissoudre du chloropermanganate lutéocobaltique dans une solution concentrée de KCl; dans ces conditions, il se produit en même temps du chlorure lutéocobaltique :



Le permanganate lutéocobaltique réagit d'une manière analogue sur le chlorure alcalin, conformément à l'équation



Ce sel triple constitue de petites lames violettes ou noires, suivant l'épaisseur, souvent d'un éclat gras qui rappelle le sesquichlorure de chrome. Elles sont très solubles dans l'eau, mais avec décomposition partielle; la solution, évaporée à froid, abandonne un résidu dans lequel on reconnaît au microscope les trois constituants : $\text{Co}^2.12\text{AzH}^3.\text{Cl}^6$ — $\text{Co}^2.12\text{AzH}^3.6\text{MnO}^4$ — et KCl. Lorsqu'on les chauffe, elles se comportent absolument comme les deux sels doubles précédents.

Il existe sans doute plusieurs sels analogues au précédent ; notamment en remplaçant KCl par KBr ou AzH^+Cl , on obtient des lames hexagonales semblables à celles du composé potassique ; il resterait à voir si cette composition correspond à celle de ce dernier, mais le temps ne m'a pas encore permis d'examiner ce point. Je me propose de rechercher si des composés du même genre existent dans les autres séries de dérivés ammoniocobaltiques.

N° 133. — Analyse pratique des gaz au point de vue de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone ; par M. J. SINIBALDI.

Parmi les nombreux essais analytiques qui se font journellement dans l'industrie, dans le but de régulariser la marche des appareils, l'analyse des gaz tient une place marquée.

Dans beaucoup d'usines, ces essais ont une grande importance, et il est nécessaire de se rendre compte souvent de la composition des mélanges gazeux et d'en connaître la teneur.

Le cas le plus général est l'analyse des gaz devant servir à l'obtention des produits carbonatés ; les éléments à doser sont l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone.

On emploie habituellement l'appareil Orsat ; la manipulation en est délicate et il faut beaucoup de pratique pour arriver à des résultats concordants.

Pour obvier à ces inconvénients, nous avons imaginé un appareil transportable, d'une exactitude suffisamment approchée et évitant surtout les trop nombreuses manipulations. Nous employons couramment cet appareil pour l'analyse des gaz des fours à chaux et des produits de la combustion des différents foyers ; il nous a paru remplir toutes les conditions pratiques désirables.

Il se compose d'un tube gradué de 0 à 100, que nous appellerons doseur ; chaque division est subdivisée en dixièmes.

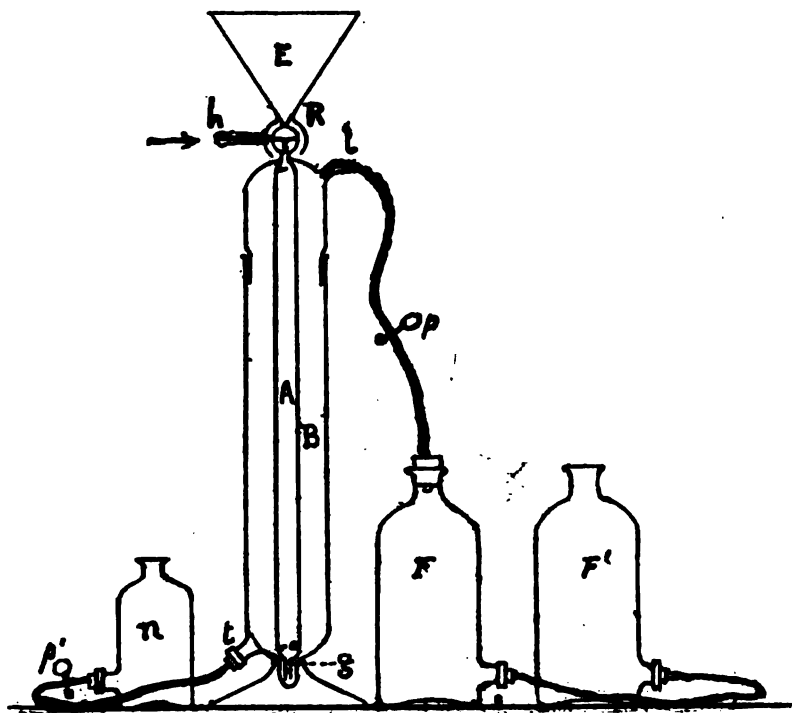
Ce tube est encastré à sa partie supérieure dans une cloche B au moyen d'un ajutage rodé *b* ; son extrémité inférieure plonge dans un godet *g*, formé par un étranglement de la cloche. Cette cloche porte sur sa paroi latérale une première tubulure *t*, située un peu au-dessus du godet ; une autre tubulure *l* est fixée à sa partie supérieure.

Le doseur A est terminé par un robinet à trois voies R, qui le relie à un entonnoir E et à la tubulure *h* d'arrivée de gaz.

Un flacon *n*, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, sert à rétablir le niveau des liquides dans la cloche et dans le doseur au moment

des lectures. Une pince de Mohr p , permettra de maintenir les liquides au niveau désiré. L'aspiration se fait au moyen de deux flacons F et F' réunis par un tube. L'un d'eux F , dans le but de remplir le doseur du gaz à analyser, peut être mis en communication avec la cloche par un tube en caoutchouc et la tubulure t . Une pince de Mohr servira d'arrêt.

Tout ce système est placé sur un support très portatif et tenant le moins de place possible.



Fonctionnement de l'appareil. — On remplit d'eau à moitié les flacons F et F' et complètement le flacon n . Au moyen de ce dernier, on fait arriver le niveau du liquide dans la cloche jusqu'au sommet, le robinet R étant ouvert. On ferme ce robinet, puis on abaisse le flacon n de façon à ramener le niveau du liquide dans la cloche, un peu au-dessus de la tubulure t . On interrompt à ce moment, au moyen de la pince p' , la communication entre le flacon n et la cloche.

Le doseur se trouve ainsi rempli de liquide. En élevant le fla-

con F', on amène le niveau de l'eau dans le flacon F jusqu'à sa tubulure supérieure, en ayant soin à ce moment de l'obstruer en serrant la pince p.

Pour faire arriver le gaz dans le doseur A, on relie la tubulure I avec le caoutchouc du flacon F, puis on abaisse F' ; on ouvre en même temps la pince p, l'aspiration se fait dans la cloche et, par suite, dans le tube gradué A. Au moyen du robinet à trois voies R on met l'arrivée du gaz h en communication avec le doseur qui se trouve ainsi rempli de gaz. On a soin de ramener le volume du gaz dans le doseur au trait O.

Supposons qu'il s'agisse de doser l'acide carbonique, l'oxygène et l'oxyde de carbone. On procède alors à l'analyse des gaz en versant successivement dans l'entonnoir R les réactifs absorbants propres aux éléments que l'on veut doser.

On versera dans l'entonnoir une dissolution concentrée de soude caustique et au moyen du robinet on fera arriver le liquide dans le doseur, par petites portions. L'orifice du robinet est disposé de façon à ce que les liquides, en s'écoulant dans le doseur, en suivent les parois.

On constatera que l'absorption de l'acide carbonique est terminée quand le niveau du liquide dans le doseur reste stationnaire, on lavera alors les parois du tube gradué avec de l'eau, de façon à se débarrasser du réactif qui les imprègnent. On fera la lecture en ramenant les liquides dans la cloche et dans le tube gradué au même niveau.

On dosera de la même manière l'oxygène au moyen de la dissolution d'acide pyrogallique dans la potasse, et enfin l'oxyde de carbone avec le protochlorure de cuivre dissous dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Le volume du liquide dans la cloche augmentant avec les réactifs et les eaux de lavages, on s'en débarrasse en vidant cette dernière : il suffira pour cela d'abaisser le flacon n en le retournant ; grâce au godet g, le gaz restera toujours maintenu dans le doseur et ne sera en contact qu'avec les eaux de lavages.

NOTA. — On peut remplacer le robinet à trois voies par un robinet simple, on fera arriver le gaz dans le doseur directement par l'entonnoir au moyen d'un petit tube rodé s'ajustant dans le col de ce dernier. En versant quelques gouttes d'eau, on assure une fermeture parfaite empêchant l'accès de l'air extérieur dans le doseur.

Pour l'analyse complète des gaz, on peut amener au sommet de la cloche deux fils métalliques, de manière à pouvoir faire détonner en présence d'oxygène.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la relation entre le caractère chimique et le pouvoir rotatoire des substances actives; A.-C. OUDEMANS (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 186. — L'influence de divers acides sur le pouvoir rotatoire spécifique des alcaloïdes du quinquina est régie par quelques lois très simples.

Le pouvoir rotatoire spécifique n'est pas influencé par la nature de l'acide pour les sels des alcaloïdes mono-acides. Un excès d'acide n'a pas d'effet, pourvu que cet excès ne soit pas exagéré et que l'acide ne se combine pas à une certaine quantité d'eau de la solution, ce qui modifierait la concentration.

Les alcaloïdes diacides ont un pouvoir rotatoire spécifique plus élevé sous la forme de sels neutres que sous celle de sels basiques, ce qui prouve une fois de plus qu'un excès d'acide n'a pas d'inconvénient; un acide faible ou en quantité insuffisante détermine un affaiblissement du pouvoir rotatoire. On aura toujours le maximum de pouvoir rotatoire avec un excès d'acide.

Réciproquement, la nature de la base n'a pas d'influence sur le pouvoir rotatoire spécifique des acides actifs, et un excès de base n'apporte pas de modification sensible.

P. A.

Sur la dessiccation des gaz; S. D. van der PLAATS (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 6, p. 45). — Muschenbroek fut le premier qui pensa à dessécher l'air au moyen de la potasse calcinée. Dalton se servait d'acide sulfurique pour dessécher les gaz. Berzélius recommanda le chlorure de calcium. Faraday préconisa, à côté de ces substances, l'emploi de la chaux à cause de son bas prix. Liebig introduisit l'usage du chlorure de calcium spongieux. Boussingault, Brunner, Dumas reconnurent que l'acide sulfurique dessèche mieux que la potasse et le chlorure de calcium. En 1843, Dumas condamna absolument l'emploi du chlorure de calcium et, depuis lors, tous les chimistes se servirent de l'acide sulfurique.

En Allemagne, Erdmann et Marchand, Otto, Schrötter n'employaient que le chlorure de calcium. Pettenkofer, en 1862,

remarqua les défauts de cette substance et recommanda l'acide sulfurique. Fresenius considère l'acide sulfurique et l'anhydride phosphorique comme les meilleurs desséchants.

Dibbits démontre, en 1876, que le chlorure de calcium laisse, à 15°, 1 milligramme d'eau par litre d'air. Au-dessous de 30°, l'acide sulfurique dessèche presque aussi bien que l'anhydride phosphorique, la différence n'est que de 1/4 de milligramme pour 100 litres d'air. Morley démontra que dans 1163 litres d'air, desséchés par l'acide sulfurique, il reste moins de 3 milligrammes de vapeur d'eau.

D'après les expériences de l'auteur, la chaux dessèche plus lentement que le chlorure de calcium, et laisse deux fois autant d'eau dans l'air que $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

La potasse fondue dessèche plus rapidement et mieux que le chlorure de calcium.

Un tube à potasse solide retient parfaitement l'eau entraînée par l'air qui a traversé un tube de Liebig contenant une lessive de potasse.

L'ammoniaque peut se dessécher presque complètement par la potasse caustique.

De toutes les substances connues, l'anhydride phosphorique est celle qui dessèche le mieux. (Lavoisier l'avait déjà signalé.) On voit facilement s'il est en bon état, ce qui n'est pas possible avec l'acide sulfurique. Il a le défaut de se laisser entraîner en flocons, de s'agglomérer et de boucher les tubes. Aussi, Dumas le divise sur de la ponce, Friedel sur de la laine de scorie.

L'acide sulfurique dessèche rapidement et presque complètement à la température ordinaire. On peut observer facilement la vitesse du courant gazeux. La perte par évaporation est inappréciable; il est néanmoins prudent de le refroidir à 10 ou 12°. Il est évident qu'on ne doit pas employer l'acide normal SO_4H_2 qui perd de l'anhydride. On doit faire bouillir l'acide pour chasser SO_3 .

En résumé, l'acide sulfurique peut très bien servir si on a soin de le diviser par la ponce calcinée.

On doit attribuer à du caoutchouc non séché ou trop mince les résultats inexacts dans les analyses.

P. A.

Sur la relation entre les chaleurs spécifiques des gaz, leur poids moléculaire et le nombre d'atomes renfermés dans leurs molécules; W. MÜLLER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1402). — I. Clausius a démontré dans son mémoire classique sur la thermodynamique (*Pogg. Ann.* 1850),

que, si C et c sont les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant d'un gaz parfait, p , v , T la pression, le volume et la température absolue $273 + t$ de l'unité de poids de celui-ci, E l'équivalent mécanique de la chaleur, on a la relation

$$C - c = \frac{1}{E} \frac{pv}{T}.$$

Or, $\frac{pv}{T}$ est l'inverse de la densité, et comme celle-ci est proportionnelle au poids moléculaire m , d'après la loi d'Avogadro, on doit avoir :

$$m(C - c) = f,$$

f étant une constante. Telle est l'expression de la loi que l'auteur s'est proposé de mettre en évidence.

Il rappelle d'abord certains points de la théorie cinétique des gaz parfaits, ainsi le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température et n'est autre que cT ; il montre comment on peut calculer la constante f par la considération de cette énergie ou force vive.

On peut encore calculer la constante f en envisageant l'équation de Clausius $E(C - c) = \frac{pv}{T}$; supposons $p = 760^{\text{mm}}$, $t = 0$ d'où

$T = \frac{1}{\alpha}$, α étant le coefficient de dilatation des gaz, nous aurons $E(C - c) = \alpha pv$; éliminant $C - c$ entre cette équation et la formule $m(C - c) = f$, nous trouvons

$$f = mv \frac{0,00367 \times 760}{424}.$$

Or, d'après la loi d'Avogadro,

$$mv = 28,8 \quad \text{d'où} \quad f = 1,9966.$$

L'auteur publie ensuite des tableaux relatifs à une série de gaz ou vapeurs simples ou composés; il indique pour chacun d'eux C , d'après les expériences de Regnault, $\gamma = \frac{C}{c}$ d'après celles de Masson et de Cazin. Il calcule d'après cela $c = \frac{C}{\gamma}$, et le compare à c déduit de la loi à prouver, soit $c = C - \frac{f}{m}$ ou encore à $c = \frac{f}{m} \times \frac{1}{\gamma - 1}$, ou encore il compare γ mesuré avec

$$\gamma = \frac{1}{1 - \frac{f}{mC}} = 1 + \frac{f}{mC - f}. \text{ L'accord est très satisfaisant, surtout}$$

pour les gaz parfaits.

II. — L'auteur combine ici la loi $(C - c)m = f$ avec celles de Dulong et Petit, étendue aux gaz composés.

Relativement aux gaz simples, on a $cm = k$, constante égale à 2,4166, (car les chaleurs spécifiques sous volume constant sont des chaleurs spécifiques absolues. Comme $\frac{C}{c} = \gamma$, constante, on a

aussi $Cm = k\gamma$, autre constante.) Pour un gaz composé de n atomes, on a, en admettant la conservation des chaleurs spécifiques, $cm = nk$. Portant dans $(C - c)m = f$, il vient $Cm = nk + f$.

L'auteur donne ici une série de tableaux; le premier fournit la chaleur atomique moyenne k calculée sur divers gaz; l'accord est satisfaisant en général (2,09 à 2,58); cependant l'ammoniaque, le méthane et l'éthylène donnent des nombres beaucoup trop faibles, 1,5 environ, tandis que le sulfure de carbone, le chlore, le chloroforme, le mercure donnent pour k des valeurs voisines de 3,2. Pour ces divers gaz anormaux, à la réserve du chlore et du chloroforme, l'auteur, qui a calculé c par la formule $c = \frac{C}{\gamma}$, met les anomalies sur le compte de la variation de γ avec la température. Pour le chlore et le chloroforme, c a été calculé par la formule $c = C - \frac{f}{m}$; il pense que les écarts proviennent de ce que, à des températures relativement basses, le chlore n'est pas un gaz parfait.

Les tableaux suivants sont consacrés à la vérification des lois $C = \frac{nk + f}{m}$ et $\gamma = 1 + \frac{f}{nC}$. L'accord est satisfaisant.

Vu l'étendue de ce travail, nous renvoyons, pour les détails, au mémoire original.

L. B.

Démonstration expérimentale de l'hypothèse d'Avogadro; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1433). — On sait que la balance peut être, avec profit, employée comme appareil de démonstration, lorsqu'on a soin d'amplifier les déplacements du fléau au moyen d'un rayon lumineux réfléchi sur un petit miroir et projeté sur une échelle, comme dans les galvanomètres, etc. On pourra ainsi rendre visible, à un nombreux auditoire, des va-

riations de poids très faibles : par exemple, l'influence de la température et de la pression sur le poids spécifique des gaz.

Pour démontrer la relation d'Avogadro, on placera, aux extrémités du fléau, deux ballons sensiblement de volumes égaux, l'un toujours plein d'air, et l'autre d'abord plein d'air, puis de différents gaz. On se servira d'une échelle de projection dont les divisions donneront directement la densité du gaz employé, le milieu de l'échelle correspondant à la densité de l'air (poids moléculaire fictif, 28,8).

L. B.

Sur la détermination des densités de vapeur;
C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1435). — Cette note renferme la description d'un appareil pour prendre la densité de vapeur des liquides; c'est une modification de celui de M. V. Meyer, analogue à celle qu'ont dernièrement fait connaître MM. Bott et Macnair (*Ibid.* p. 916; *Bull.*, t. 48, p. 125). Le liquide est enfermé dans une ampoule suspendue à la partie supérieure du tube d'introduction; en chauffant doucement on détermine son arrivée dans le réservoir. Le tube d'introduction est extérieur à celui-ci et débouche verticalement au fond, après deux courbures à angle droit. La pression est donnée par une sorte de manomètre de Regnault, dont la branche ouverte peut s'élever ou s'abaisser à volonté. L'auteur a trouvé, avec cet appareil, des nombres satisfaisants pour l'eau, la benzine, la paraldehyde, les acétates isobutylique et iso-amylque. Il se proposait de poursuivre ces mesures, mais la publication de la note de MM. Bott et Macnair l'engage à abandonner son travail. Aussi nous bornons-nous à renvoyer le lecteur au mémoire original et au croquis qui l'accompagne.

L. B.

Dissociation du bromhydrate tétra-ammonique à l'état solide et à l'état liquide; H.-W.-E. ROOKE-BOON (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 355 à 379). — On s'est proposé dans ce mémoire très étendu, et riche en courbes et en tableaux, d'étudier, ce qui n'a pas encore été fait, la dissociation des composés liquides. Jusqu'à présent, les travaux de MM. Isambert, Troost, Gay, etc., n'avaient porté que sur des solutions dont la tension diminuait à mesure qu'on exportait du gaz.

Le sel $\text{AzH}^4\text{Br}, 3\text{AzH}^3$ est liquide à la température ordinaire. Son point de fusion est $8^\circ,7$ (Troost 6°). Le composé $\text{AzH}^4\text{Br} \cdot \text{AzH}^3$ est solide.

On peut conclure des expériences que « à chaque composition du liquide correspond une température au-dessous de laquelle sa tension devient constante pour une même température et reste telle, quelque grande que soit la quantité d'ammoniaque expulsée. » Observons qu'à cette température, le sel AzH^4Br , AzH^3 commence à se former, et à se déposer au sein du liquide, de sorte que, en réalité, la composition de celui-ci ne varie pas. C'est le cas d'une dissolution saline saturée et soumise à l'évaporation. On a d'ailleurs constaté que la tension n'est pas due au corps solide.

« On peut donc conclure que, pour les liquides dissociables :

1° La tension constante n'est observée que dans le cas où il s'est formé un système hétérogène ;

2° Cette tension constante ne prouve en rien que ce liquide soit une combinaison définie ;

3° Cette tension constante n'offre pas de moyen de décider si l'on doit envisager ce liquide comme un mélange de deux combinaisons définies ;

4° La tension variable pour tous les liquides homogènes offre un argument en faveur de la répartition uniforme des molécules de gaz, renfermées dans le liquide. »

P. A.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le brome; J. D. van der PLAATS (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 34). — Les auteurs donnent pour le brome des points de fusion et d'ébullition très différents. Les points de fusion varient de -21° (Quincke), à $-7^\circ,32$ (Regnault), et les points d'ébullition de $+47^\circ$ (Balard), à $+63^\circ$ (Pierre, Stas, Jahn, V. Meyer). L'auteur a repris la détermination des constantes physiques et a trouvé pour point d'ébullition $63^\circ,05$ à la pression normale, pour point de fusion $-7^\circ,5$, et pour densité à 0° 3,1875.

P. A.

Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes; H.-W.-B. ROOZEBOOM (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 102 et 331). — Des nombreux tableaux présentés dans ce mémoire, il ressort que, contrairement à l'opinion de M. Berthelot (*Ann.* (5), t. 14, p. 369), la solubilité de l'acide bromhydrique

dans l'eau croît avec un abaissement de température : à -25° sous 760 millimètres, 100 parties d'eau dissolvent 255 parties d'acide. A -3° , la solution saturée possède exactement la composition $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$, soit 224,4 parties de HBr pour 100 parties d'eau. Cet hydrate fond à -11° .

P. A.

Étude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$; B. ROOZEBOOM (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 323). — *Chaleurs spécifiques des dissolutions de l'acide bromhydrique*. — D'un tableau très complet sur les chaleurs spécifiques et moléculaires des solutions d'acide bromhydrique, on peut conclure : 1° que les valeurs des chaleurs moléculaires de l'acide bromhydrique sont les mêmes que celles de l'acide chlorhydrique, d'après les données de Mari-gnac et de Thomsen ; mais ces auteurs n'ont déterminé les chaleurs moléculaires que jusqu'à une concentration correspondant à $\text{HCl} + 6,25\text{H}^2\text{O}$; 2° que les nombres obtenus n'apportent pas d'argument bien net en faveur d'hydrates définis.

Chaleur de fusion et de transformation de l'hydrate $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$. — Indirectement, on a pu calculer la chaleur de fusion de l'hydrate $\text{HBr}, 2\text{H}^2\text{O}$ à $-15^{\circ},5$. Elle est de 3,04. La chaleur moléculaire est de 41,5. La chaleur de dilution à 10° est de 1,78, la chaleur de formation de 16,92. Enfin, la chaleur de transformation est représentée par une courbe, qui montre que cette chaleur décroît continuellement avec la température, sans être devenue égale à 0° à $-15^{\circ},5$.

P. A.

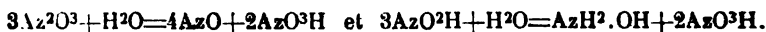
Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $\text{HBr}, \text{H}^2\text{O}$; B. ROOZEBOOM (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 363). — Nous ne pouvons que signaler ce travail très étendu qui conclut à l'existence d'un hydrate cristallisé $\text{HBr}, \text{H}^2\text{O}$, dont la tension est de 760 millimètres à $-28^{\circ},5$.

P. A.

Sur l'acide azoteux ; E. DRECHSEL (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1456). — L'amidure de sodium AzH^2Na conservé dans des vases pleins d'air se couvre à la longue d'une croûte blanche en foisonnant légèrement ; il se fait sans doute l'oxyamidure $\text{AzH}^2.\text{ONa}$, que l'eau doit décomposer en hydrate de sodium et hydroxylamine. Pour le prouver, l'auteur ayant repris la matière blanche par l'acide sulfurique étendu, a constaté que la solution réduit la liqueur de Fehling à la façon de l'hydroxylamine. Cependant, si, au lieu d'eau acidulée, on emploie de l'eau pure, la réduction n'a pas

lieu. D'autre part, la masse blanche renferme un produit d'oxydation plus avancé, le nitrite de sodium AzO.ONa ; il y avait lieu d'étudier la réaction de ce dernier corps sur la liqueur cupropotassique.

Or, le nitrite de sodium ne réduit pas cette dernière, même à l'ébullition; si, au contraire, on acidule le nitrite (par de l'acide sulfurique, nitrique ou phosphorique) qu'on chauffe, puis qu'on mélange avec la liqueur de Fehling, le précipité d'oxyde cuivreux se produit. L'auteur pense que, sous l'influence de l'acide libre, l'acide azoteux s'est dédoublé de la manière suivante :



En fait, le bioxyde d'azote réduit sensiblement la liqueur cupropotassique à l'ébullition.

L. B.

Sur le peroxyde de phosphore; THORPE et TUTTON (*Chem. Soc.*, t. 40, p. 833). — Lorsque le phosphore brûle dans l'air à la température ordinaire, il se forme seulement de l'anhydride phosphorique. Vers 50 ou 60°, de petites quantités d'anhydride phosphoreux prennent naissance et augmentent en proportions considérables lors de la combustion vive du phosphore.

Les quantités d'anhydrides phosphorique et phosphoreux varient donc avec la quantité d'air et la manière dont la combustion est effectuée. Le mélange des deux anhydrides, obtenus par la combustion lente du phosphore dans l'air sec, fut introduit dans un tube rempli d'acide carbonique, lequel fut mis en communication avec une pompe Sprengel et finalement scellé et chauffé. Vers 220°, la masse commence à s'altérer; il se sublime des cristaux transparents; en même temps, l'on observe la formation de sous-oxyde rouge de phosphore et d'anhydride phosphorique. Purifiés de nouveau par sublimation, les cristaux ont été dissous dans l'eau; il se forme dans ce cas de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux.

Les déterminations de phosphore, dans les cristaux sublimés, indiquent qu'ils sont constitués par un corps qui n'est ni l'anhydride phosphorique, ni l'anhydride phosphoreux. Ce serait le *peroxyde de phosphore* P^2O^4 ou *anhydride hypophosphorique*, correspondant aux peroxydes d'azote et d'antimoine. Sa façon de se comporter l'éloigne de l'anhydride de l'acide de Salzer (acide phosphoros phosphorique). La constitution de ce dernier acide n'est du reste pas établie d'une manière satisfaisante. Le nouvel oxyde se

comporterait aux températures basses comme le peroxyde d'azote



Le fait qui prouverait qu'il n'est pas une combinaison de P^2O^5 et de P^2O^3 est la formation invariable du sous-oxyde rouge, en quantités notables, par la sublimation des produits de combustion du phosphore.

La poudre provenant de la combustion est toujours claire avant l'échauffement dans le vide; mais, après l'action de la chaleur, le résidu est invariablement coloré en rouge, coloration due à la formation du sous-oxyde P^2O , et contient en outre de l'anhydride phosphorique. Le peroxyde semblerait donc dériver de l'anhydride phosphoreux, peut-être d'après l'équation suivante :



Le fait qu'une substance cristalline est obtenue en chauffant les produits de combustion du phosphore a déjà été signalé par MM. Hautefeuille et Perrey (*C. R.*, t. 99, p. 33), qui ont décrit le produit sublimé comme l'une des trois modifications de l'anhydride phosphorique. Les résultats analytiques manquent, mais les auteurs pensent que le produit de MM. Hautefeuille et Perrey est identique avec le peroxyde de phosphore.

J. S.

Formation et décomposition des nitrates et des nitrites en solutions dans les eaux de rivières et de source; MUNRO (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 632). — Voici quelles sont les divisions de ce long travail. L'auteur a successivement étudié :

La nitrification par le sol de l'éthylamine, des sulfocyanates de potassium et d'ammonium, de la sulfo-urée, de l'urée, de la gélatine, de l'urine et des sels ammoniacaux ;

La nitrification du chlorure d'ammonium en solutions faibles et concentrées, stérilisées par la chaleur et non stérilisées; le même phénomène sur l'oxalate d'ammonium et la décomposition des oxalates par les ferments du sol. Puis la dénitrification et l'influence des matières organiques sur la nitrification ;

Enfin, l'alternance entre la nitrification et la dénitrification et la période d'incubation de l'organisme réducteur des nitrates.

J. S.

Procédé simple de préparation de quelques acides inorganiques complexes; E. DRECHSEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1452). — M. de Marignac a fait voir que les acides silicotungstique et tungstosilicique se dissolvent très facilement dans l'éther en formant des liquides jaunes, oléagineux, denses, non miscibles à l'éther employé en excès. Tout récemment, M. Parmentier (*C. R.*, t. 104, p. 686) a publié des observations analogues sur l'acide silicomolybdique. L'auteur a lui-même communiqué verbalement, il y a déjà longtemps, des travaux sur le même sujet à la réunion des naturalistes de Magdebourg; il leur consacre le présent mémoire.

L'acide silicotungstique possède pour l'éther une telle affinité, qu'il suffit d'agiter au contact de ce dissolvant une solution de cet acide dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, par exemple, pour obtenir, si l'éther a été employé en excès, un partage du liquide en trois couches. L'inférieure, jaune et huileuse, est une solution éthérée d'acide silicotungstique; la couche moyenne est formée d'eau acidulée, avec des traces seulement d'acide silicotungstique; la supérieure ne renferme que de l'éther aqueux. Ces phénomènes permettent de préparer très aisément plusieurs kilogrammes d'acide silicotungstique pur, si l'on désire; la méthode donnée par M. de Marignac nécessitait un fastidieux détour (précipitation à l'état de sel mercurieux et traitement par l'acide chlorhydrique). Voici les opérations recommandées par l'auteur: on dissout à chaud, dans le moins d'eau possible, du tungstate de sodium pur du commerce, on neutralise par l'acide nitrique en agitant constamment, on filtre et on laisse refroidir. Les cristaux de tungstate acide sont lavés à l'eau froide, dissous dans l'eau, et la liqueur bouillante est additionnée de silice gélatineuse, jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus de trouble lorsqu'on la jette dans l'acide chlorhydrique. On filtre de nouveau, on concentre et, après refroidissement, on ajoute un grand excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau; le tout est introduit dans un entonnoir à robinet et bouché à l'émeri, puis additionné par petites portions d'un excès d'éther. On a soin d'agiter après chaque addition d'éther; la liqueur devient laiteuse et ne tarde pas à se séparer en trois couches, comme il vient d'être dit. L'inférieure est soulevée, concentrée doucement au bain-marie dans une capsule à fond rond; la liqueur abandonne, par refroidissement, de beaux cristaux d'acide silicotungstique.

On observe des phénomènes analogues avec l'acide phosphotungstique; avec ce dernier, la couche intermédiaire retient encore

une quantité notable d'acide complexe, à moins, toutefois, qu'on n'ait ajouté de l'acide chlorhydrique, auquel cas la séparation est complète. Voici comment on peut préparer l'acide phosphotungstique : on dissout à chaud, dans 500 centimètres cubes d'eau, 500 grammes de tungstate de sodium bien pur, et 250 grammes de phosphate de sodium cristallisé, et on évapore jusqu'à pellicule ; à la liqueur chaude, on ajoute, par petites portions et en agitant, 700 à 800 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ($D=1,14$) ; on concentre encore jusqu'à pellicule et on laisse refroidir. On introduit alors la liqueur, avec les cristaux déposés, dans un grand entonnoir bouché à robinet, et on ajoute progressivement, et en agitant, un excès d'éther exempt d'alcool. Après repos, la couche inférieure jaune est soulevée comme plus haut, concentrée au bain-marie après addition de son volume d'eau, et évaporée à sec (si une coloration bleue apparaissait, ajouter goutte à goutte un peu d'eau de chlore, jusqu'à décoloration). On reprend par l'eau, et la dissolution concentrée, faite à chaud, laisse déposer, par refroidissement, de beaux cristaux d'acide phosphotungstique.

On préparerait d'une manière semblable les acides silicomolybdique et phosphomolybdique.

L. B.

Sulfates d'antimoine et de bismuth, et action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur ces sels ; C. HENSGEN (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 401). — *Sulfate d'antimoine*. — Le sulfate neutre $(SO_4)_3Sb^3$ se prépare en projetant dans de l'acide sulfurique, chauffé jusqu'à développement de fumées blanches, du sulfure noir d'antimoine artificiel bien pur. Le sulfure est ajouté par petites portions et on agite continuellement jusqu'à ce que le tout soit réduit en poudre fine et cristalline, très hygroscopique.

L'eau s'y combine avec un grand dégagement de chaleur, et le sel se solidifie comme le plâtre, et se redissout dans un excès d'eau. La solution cristallise dans le vide.

Le sel est complètement décomposé par un grand excès d'eau bouillante. L'oxyde mis en liberté ne renferme que des traces d'eau, 0,73 0/0. Cet oxyde est sensible à la lumière.

Si le sulfate est traité par l'eau à la température ordinaire, le précipité correspond à peu près à la composition $5Sb^3O^3, 2SO^3, 7H^2O$, mais semble plutôt un mélange d'oxyde et de sulfate basique. Le sulfate anhydre s'échauffe fortement dans un courant de gaz chlorhydrique, et il se sublime du trichlorure d'antimoine. Il s'est pro-

blement formé un chlorosulfate, décomposable ultérieurement.

Sulfate de bismuth. — Préparé de la même manière que le sulfate d'antimoine, ce sel, en aiguilles fines et brillantes, perd facilement de l'acide sulfurique par la chaleur. Sa composition est représentée par la formule $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}^3$.

Chauffé à 100° avec l'eau, il donne une poudre $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}^3, 3\text{H}_2\text{O}$ qui ne perd pas d'eau dans l'air sec. L'eau froide, au contraire, transforme le sel anhydre en hydrate $2(\text{SO}_4)_3\text{Bi}^3, 7\text{H}_2\text{O}$. Avec un grand excès d'eau, et en agitant vivement, on obtient le sel $\text{SO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$.

L'acide chlorhydrique sec est absorbé dans les proportions de 3,44 molécules pour 1 de sel. La masse se fige complètement par le refroidissement. Il s'est formé probablement un chlorosulfate.

P. A.

Sur l'existence des combinaisons argenteuses; E. DRECHSEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1455). — Une solution ammoniacale d'argent étant additionnée de peptone et abandonnée à elle-même se colore peu à peu en rougeâtre foncé (couleur de vin de Porto); cette nuance est celle que l'on assigne aux solutions argenteuses. La liqueur se décolore peu à peu, sans qu'il y ait précipité, lorsqu'on y fait passer un courant d'air ozonisé. L'argent repasse à l'état d'oxyde argentique; il est probable qu'il se dégage de l'azote provenant de l'oxydation de l'ammoniaque.

L. B.

Sur le degré inférieur d'oxydation de l'argent; O. von der PFORDTEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1458). — L'auteur avait déjà, dans une note préliminaire (*Ibid.*, t. 18, p. 1407. — *Bull.*, t. 43, p. 887), touché cette question, sans se prononcer formellement sur l'existence des combinaisons argenteuses; il apporte aujourd'hui un certain nombre de faits positifs à l'appui de cette dernière opinion. Quoiqu'il n'ait pas obtenu de produits cristallisés, il a trouvé cependant des matières de composition constante, possédant des propriétés identiques lorsqu'on les obtient de deux manières différentes, et bien distinctes de celles que présenteraient des mélanges de même composition centésimale.

I. HISTORIQUE. — L'auteur passe en revue et résume les travaux de Faraday (*Ann. Ch. Phys.*, 2^e s., t. 9, p. 107), Wöhler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 30, p. 1), von Bibra (*J. f. pr. Ch.*, 2^e s., t. 18, p. 39), Newbury (*Amer. ch. J.*, t. 6, p. 407, et t. 8, p. 196), Bailey et Fowler (*Chem. Soc.*, 1887, p. 416), Muthmann (*D. ch. G.*, t. 30, p. 986; *Bull.*, t. 48, p. 131), Wöhler et Rautenberg (*Lieb. Ann.*

Ch., t. 114, p. 119), Pillitz (*Zeits. f. anal. Ch.*, t. 21, p. 27 et 496). L'ensemble de ces divers travaux conduit, en somme, à rejeter l'existence des produits argenteux.

II. PRÉPARATION DES COMBINAISONS ARGENTEUSES. — Deux agents réducteurs à réaction modérée ont conduit au résultat ; le premier agit en liqueur neutre, le second en liqueur ammoniacale.

1° *Réduction par l'acide tartrique.* — Si, à une solution très étendue de tartrate de sodium, on ajoute une solution de nitrate d'argent, jusqu'à une certaine limite, aucun précipité n'a lieu ; la liqueur étant additionnée goutte à goutte de soude caustique, après avoir donné quelques flocons d'hydrate d'argent, s'éclaircit complètement, puis jaunit, devient rougeâtre foncé, et enfin se décolore de nouveau en laissant lentement déposer un précipité noir, très fin. La liqueur reste constamment neutre, il y a sans doute oxydation de l'acide tartrique. Il faut éviter un excès d'alcali qui amène un dépôt d'hydrate d'argent, puis d'argent métallique. Voici, d'ailleurs, la recette pratique :

Dans plusieurs grandes capsules, on met, pour chacune, 1,5 d'eau, puis 20 centimètres cubes d'une solution de tartrate de sodium à 125 grammes par litre. On verse ensuite dans chaque capsule 2 grammes de nitrate d'argent, et on agite jusqu'à éclaircissement ; puis 2 centimètres cubes d'une lessive de soude à 40 grammes par litre, on agite encore et on laisse reposer cinq heures. On décante alors le liquide dans une autre capsule et on recommence sur lui l'addition de 2 centimètres cubes de soude. On peut ainsi opérer quatre fois de suite sur chaque liqueur ; tout l'argent est précipité à l'état de sel argenteux.

Les précipités ont été chaque fois gardés en contact avec une petite quantité de leur eau-mère ; on les réunit. Par suite de son extrême division et de son état sans doute colloïdal, cette matière, au sein de l'eau distillée, reste indéfiniment en suspension et ne peut être filtrée, car elle traverse les filtres ou les bouche ; on ne pourrait pas, d'autre part, la laisser plusieurs jours au sein de son eau-mère, car il y aurait réduction, surtout si la température s'élève un peu. On la lave, non avec de l'eau pure, mais avec une solution étendue de sulfate de sodium ; les décantations ou filtrations se font alors sans difficulté. Il faut éviter tout lavage à l'ammoniaque qui décompose le produit.

Ce corps noir est sans doute le sel argenteux d'un ou plusieurs acides organiques ; l'auteur en étudiera de plus près la constitution dans un mémoire ultérieur.

2° *Réduction par l'acide phosphoreux.* — La réduction partielle des solutions argentiques par l'acide phosphoreux, étudiée par l'auteur dans son premier mémoire, donne des résultats variables, suivant la concentration. Il y a avantage, pour le but spécial de l'obtention de l'oxyde argenteux, à opérer en liqueur ammoniacale ; on évite ainsi qu'il se précipite soit de l'argent métallique, soit des sels argentiques. Dans ces conditions, il ne se fait pas de coloration rouge.

On dissout 10 grammes de nitrate d'argent dans 20 centimètres cubes d'eau, et on ajoute de l'ammoniaque, en agitant, jusqu'à ce que la liqueur soit parfaitement limpide ; on refroidit, puis on verse goutte à goutte 4 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide phosphoreux (1 p. de $P(OH)_3$ cristallisé dans 2 p. d'eau) ; on laisse déposer le précipité noir, et on filtre à la trompe ; la liqueur filtrée passe alcaline. On traite celle-ci de la même manière ; cette fois la liqueur passe légèrement acide. Les deux précipités sont lavés d'abord à l'eau pure, puis à l'ammoniaque. La constitution de ce précipité noir, lequel peut servir de matière première pour l'obtention de l'oxyde argenteux, sera élucidée dans un travail ultérieur.

3° *Préparation de l'oxyde et du sulfure argenteux.* — Il suffit d'agiter l'un ou l'autre des produits précédents avec une lessive alcaline, puis de laver à l'eau distillée, pour obtenir l'oxyde argenteux sous forme de poudre noire facile à laver. Si l'on traite celui-ci par un sulfure alcalin, on recueille le sulfure argenteux. On peut aussi traiter directement les précipités noirs tartrique ou phosphoreux par le sulfhydrate de sodium.

III. OXYDE ARGENTEUR Ag^+O . — Ce corps se présente sous forme d'une poudre noire amorphe qui se lave facilement, ne passant pas à travers les filtres, ne s'agglomérant pas par l'agitation au sein d'un liquide, à la façon de l'argent métallique. Dans le vide sec, la matière se dessèche parfaitement, mais en perdant un peu d'oxygène : trouvé 1 à 2,5 0/0 de gaz, au lieu de 3,58 calculé. L'analyse a été faite en attaquant par une solution titrée de permanganate de potassium, additionnée d'un peu d'acide sulfurique très étendu. Il y a dissolution sans résidu (l'argent métallique resterait inattaqué). En titrant de nouveau le permanganate par une solution ferreuse et dosant l'argent dissous au moyen du sulfocyanate d'ammonium, on s'est assuré qu'on a bien $Ag^+O + O = 2Ag^+O$, soit 4 atomes d'argent pour 1 d'oxygène.

L'auteur décrit avec grand soin les propriétés du sous-oxyde d'argent vis-à-vis des principaux réactifs ; il compare chacune

d'elles aux propriétés correspondantes du protoxyde et de l'argent métallique.

Le sous-oxyde, fraîchement préparé et humide, est inattaqué par l'ammoniaque, par l'acide acétique. L'acide chlorhydrique le transforme en argent et chlorure. Les acides phosphoreux et sulfureux ne réagissent pas à froid, réduisent totalement à chaud. Le permanganate de potassium seul produit une matière noire floconneuse ; en présence d'acide sulfurique, il y a dissolution parfaite. L'eau oxygénée n'agit pas à froid. L'alcool réduit lentement. Le mercure, agité avec le sous-oxyde, ne lui enlève pas d'argent.

Le sous-oxyde est très légèrement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte verdâtre : la solution est neutre, précipite en brun par H^2S , mais non par $NaOH$, ni HCl ; elle précipite du chlorure par l'eau régale. L'eau pure dédouble à la longue le sous-oxyde en métal et oxygène. Diverses substances solubles activent cette décomposition, par exemple l'acide sulfurique étendu, les chlorures alcalins, etc.

Le sous-oxyde desséché et toujours un peu altéré, placé dans les mêmes conditions, se dédouble plus lentement.

A 100° , le produit humide se détruit presque entièrement, tandis qu'à l'état sec, la décomposition complète ne se fait qu'entre 100 et 200° .

IV. SULFURE ARGENTEUR Ag^2S . — Poudre noire amorphe, facile à laver et à retenir sur un filtre, se desséchant totalement dans le vide sec, sans décomposition. L'analyse a pu se faire sans difficulté et a fourni des résultats satisfaisants et bien concordants.

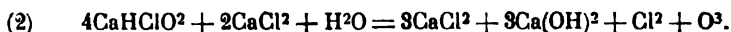
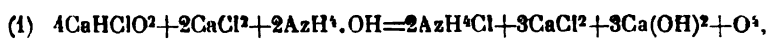
Le sous-sulfure frais et humide possède une série de propriétés qui le distinguent nettement du protosulfure et de l'argent métallique. Le produit ne cède ni soufre au sulfure de carbone, ni argent au mercure ; il est insoluble dans l'ammoniaque, dans les lessives alcalines étendues, dans les acides sulfurique ou chlorhydrique étendus. Il se dissout aisément à froid dans l'acide nitrique, si celui-ci est concentré ; il ne se dépose pas de soufre. L'acide chlorhydrique concentré froid le dissout, et la solution précipite en noir par l'eau ; de même à chaud, mais la solution précipite en blanc $AgCl$ par l'eau. Par le cyanure de potassium en solution concentrée, dissolution claire que précipite en blanc l'acide sulfurique. Par le permanganate et l'acide sulfurique, dissolution claire sans dépôt de soufre.

Lorsqu'on cherche à sécher le sous-sulfure à 100° , il perd un peu de soufre ; au contact d'une solution de sulfure de potassium, il finit de même par lui céder un peu de soufre. Au contact de l'eau

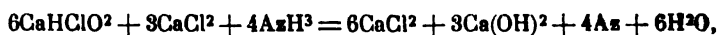
pure à froid, il se dédouble lentement en sulfure Ag^2S et argent ; la chaleur produit rapidement la même réaction. L. B.

Réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de chaux ; constitution de celui-ci ; G. LUNGE et R. SCHOCH (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1474). — La plus grande partie de ce travail est un résumé de la dissertation inaugurale de M. Schoch (Zurich, 1887), consacrée à la réfutation d'un mémoire de M. Dreyfus (*Bull.*, t. 41, p. 600).

Ce chimiste a cherché à établir que le chlorure de chaux est, suivant les vues de M. Stahlschmidt, un *hypochlorite basique* de calcium $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ mélangé de $0,5\text{CaCl}^2$; il a combattu la théorie de MM. Lunge, Schaeppi et Naef (*Dingl. Journ.*, t. 937, p. 63 ; *Chem. Industr.*, 1881, p. 289 ; *Lieb. Ann.*, t. 910, p. 129), admettant un *hypochloritechlorure* de calcium $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$. Il s'appuie sur les deux expériences suivantes : du chlorure de chaux solide est chauffé avec de l'ammoniaque aqueuse et de l'alcool ; après la réaction, la chaux est dosée dans la liqueur filtrée. D'autre part, on fond à sec du chlorure de chaux ; on reprend par l'eau, et on dose encore la chaux dans la liqueur filtrée. M. Dreyfus admet les deux équations suivantes comme rendant compte de ces réactions :



Or, l'impossibilité de ces réactions éclate aux yeux du chimiste le moins expérimenté. La seconde, que n'appuie d'ailleurs aucune analyse, donne de l'hydrate calcique dans un produit de fusion, ce qui est peu vraisemblable ; de plus, l'hydrate de chaux ne peut coexister avec le chlore. Mais c'est surtout la réaction (1) qui appelle la critique : en effet, dans le second membre, le sel ammoniac et l'hydrate calcique sont incompatibles, car ils donnent de l'ammoniaque et du chlorure de calcium, en sorte que l'ammoniaque ne jouerait aucun rôle, si ce n'est une action de présence. Mais on sait que le chlore naissant ramène l'ammoniaque à l'état d'azote ; les formules doivent donc (si l'on admet pour le chlorure de chaux la composition $\text{CaHClO}^2 + 0,5\text{CaCl}^2$ donnée par M. Stahlschmidt) être ainsi rectifiées :



Elles concordent ensemble, mais la théorie s'écroule. D'autre

part, M. Dreyfus ne dit pas quel rôle jouait l'alcool introduit dans la première réaction.

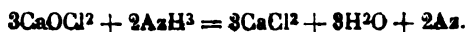
M. Schoch a repris toute cette étude en faisant usage d'un chlorure dont voici la composition :

Chaux anhydre.....	40,71	,
Chlore actif.....	40,08	31,61
Chlore à l'état de chlorure de calcium.....	1,27	1,00
Chlore à l'état de chlorate.....	0,20	0,11
Anhydride carbonique.....	1,24	1,58
		34,30

La chaux *utile* (à l'état de CaOCl_2) s'élève donc à 31,61, et le reste à 6,41, environ 2 fois moins qu'il ne résulterait de la formule de Stahlschmidt.

L'auteur a chauffé d'abord ce chlorure avec de l'ammoniaque et de l'alcool, pour répéter les expériences de M. Dreyfus; il fit varier la concentration des liqueurs en alcool et ammoniaque; en essayant même l'alcool absolu saturé de gaz ammoniac, il constata que, suivant la concentration, la chaux passée à l'état de CaCl_2 se trouvait en proportion variable (19,71 à 34,49). En effet, une partie variable du chlore est employée à former divers produits organiques chlorés (chloroforme, chloral, aldéhyde, chlorure d'éthyle), d'autant plus abondants que la liqueur est moins riche en eau. Il faut donc absolument supprimer l'alcool, qui joue un rôle perturbateur. Opérant ainsi, l'auteur a trouvé que 34,76 à 36,06 0/0 de chaux étaient rendus solubles.

On a recherché ensuite la nature du gaz dégagé, en opérant à l'abri de l'air: ce gaz était presque entièrement formé d'azote, avec 3 0/0 seulement d'oxygène et une trace d'acide carbonique provenant de l'ammoniaque un peu carbonatée. Le calcul a montré que les choses se passent bien suivant l'équation admise par M. Kolb (*Ann. de chim. et de phys.*, 4^e série, t. 17, p. 269).



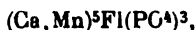
On a ensuite étudié le résultat de la calcination et de la fusion ignée du chlorure de chaux; il est passé à l'état de CaCl_2 , 31,01 à 32,72 0/0 de CaO , ce qui est tout à fait en désaccord avec l'équation de M. Dreyfus. Quant aux gaz dégagés, ils étaient formés surtout d'oxygène (6 0/0 environ du chlorure de chaux), avec 1 0/0 environ de chlore et une trace d'acide hypochloreux, tandis que l'équation Dreyfus indique 7,4 0/0 d'oxygène et 10,53 de chlore. M. Schoch maintient donc la formule ClCaOCl .

La seconde partie du mémoire est consacrée à l'étude de la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de chaux, envisagée à un point de vue spécial et pratique : on sait que M. Kolb a préconisé l'ammoniaque comme *antichlore*. Les auteurs ont mesuré le pouvoir décolorant d'un chlorure de chaux avant et après réaction d'une ammoniaque de concentration variable, pendant un temps variable. Ils ont reconnu que la réaction est rapide et complète à chaud et avec des solutions concentrées, mais qu'elle est d'une extrême lenteur en liqueurs froides et étendues, c'est-à-dire dans les conditions industrielles du blanchiment. L'ammoniaque est donc un très mauvais antichlore.

L. B.

Sur une apatite manganésifère, avec quelques remarques sur la composition de l'apatite ; M. WEIBULL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1525). — M. Völcker (*Bull.*, t. 41, p. 640), a fait remarquer que les analyses d'apatite accusent souvent une perte en élément halogène, avec conservation des rapports entre le calcium et le phosphore, en sorte que le chlorure ou le fluorure de calcium y peut être remplacé par l'oxyde en proportion équivalente [M. Groth (*Zeits. f. Kryst.*, t. 11, p. 107) dit, par l'hydrate, admettant la formule $\text{Ca}^2[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}](\text{PO}_4)_3$]. L'auteur ajoute que ces variations sont susceptibles d'être attribuées aux altérations qu'a pu subir l'apatite, altérations qu'accusent les inclusions qu'elle renferme et qui, dans certains cas, ont amené le remplacement du fluor ou du chlore, non seulement par $\text{O}^{1/2}$ ou OH, mais encore par CO^2H ou SiO^3H .

Il fait connaître aujourd'hui l'analyse d'une apatite en masses cristallines, d'une remarquable fraîcheur, d'une couleur brun rougeâtre, dans la pyrophyllite à Westana (Scanie) ; ce minéral est remarquable par sa forte teneur en manganèse remplaçant isomorphiquement le calcium. L'analyse a conduit à la formule



dans laquelle $\text{Ca} : \text{Mn} = 19 : 2$. On ne trouve que des traces de chlore, et pas du tout d'alcali.

L. B.

Sur la gerhardtite, nitrate basique de cuivre naturel et sur un produit dimorphe artificiel ; H.-L. WELLS et L.-S. PENFIELD (*Ann. J. of sc.*, 3^e série, t. 30, p. 50). — La gerhardtite, seul nitrate basique insoluble connu jusqu'ici comme espèce naturelle, a été trouvée par M. Brush à l'état de produit secondaire dans un filon de cuivre de l'Arizona

(États-Unis). MM. Wells et Penfield en ont fait une étude cristallographique et chimique complète. Ce sont des tables orthorhombiques d'un vert sombre, aplaties suivant p ; on remarque les faces m , $a^{1/2}$, b^1 et de nombreuses facettes dans la zone mb^1 . Clivage p parfait en b^1 . On a $a : b : c = 0,921 : 1 : 1,156$. Densité, 3,426. L'analyse a conduit à la formule $4\text{CuO}, \text{Az}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ou $\text{Cu}^2\text{AzO}^3(\text{OH})^2$; on voit que cette matière ne diffère de l'atacamite $\text{Cu}^2\text{Cl}(\text{OH})^2$ que par la substitution de AzO^3 à Cl .

Divers chimistes, entre autres Gerhardt (*J. f. pr. Ch.*, t. 39, p. 136), avaient déjà préparé des produits amorphes offrant cette composition; les auteurs ont essayé la synthèse de la gerhardtite cristallisée en chauffant pendant un jour à 150° en tube clos une solution de nitrate de cuivre avec du cuivre métallique: ils ont recueilli, non la gerhardtite elle-même, mais un produit cristallisé dimorphe; ce sont des tables rectangulaires vert sombre dérivant d'un prisme clinorhombique. Formes p , o^1 , b^1 , e^1 , m . Clivages ph^1 . On a $a : b : c = 0,919 : 1 : 1,140$, $\beta = 85^\circ 27'$. Densité: 3,378. L. B.

Sels doubles du chromate manganoux avec les chromates de potassium et d'ammonium; C. HENSGEN (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 212). — *Chromate manganosopotassique* $\text{CrO}^4\text{K}^2, 2\text{CrO}^4\text{Mn}, 4\text{H}^2\text{O}$. — On mélange des solutions de chromate de potassium et de sulfate manganoux, et on lave le précipité avec une solution saturée de chromate de potassium jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus d'acide sulfurique. Le précipité est dissous dans l'acide chromique chaud et la solution évaporée dans le vide. On obtient un sel brun violet, très réfringent, ressemblant à de l'iode. On peut également le faire cristalliser en tubes scellés à 200° , au sein d'une solution d'acide chromique.

Ce sel se décompose par la chaleur suivant l'équation :



Chromate manganoso-ammonique $\text{CrO}^4(\text{AzH}^4)^2, 2\text{CrO}^4\text{Mn}, 4\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel s'obtient par la même méthode que le précédent. Il se décompose par la chaleur suivant l'équation :



P. A.

Décomposition du chlorochromate et du fluochromate potassiques sous l'influence de la chaleur; A.-C. OUDEMANS jun. (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 111). — Il y a discordance dans l'interprétation, par les divers

auteurs, du mode de décomposition du chlorochromate potassique. Michaelis, Gentile prétendent qu'à 100° tout le chlore se dégage à l'état de corps simple.

Schafarik admet la décomposition suivante :



Streng représente la réaction par l'équation :



et ajoute que peut-être il se dégage en même temps de l'oxygène.

Les recherches présentes avaient pour but d'élucider la question. Le sel fut décomposé dans un appareil purgé d'air par un courant d'acide carbonique sec. Les gaz étaient reçus dans la potasse.

Au commencement de la réaction, il se dégage un peu de chlorure de chromyle, attribuable à l'influence d'une trace d'acide chlorhydrique



L'analyse des produits démontre que la réaction principale est la suivante :



Streng avait émis l'hypothèse que le fluochromate potassique se décompose avec dégagement de fluor. Les expériences, répétées dans le présent travail, amènent en effet à admettre l'équation analogue à la précédente :



P. A.

Sur les sulfites de mercure et leur constitution; DIVERS et SHIMIDZU (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 533). — Les auteurs, après avoir rappelé et critiqué les travaux de différents savants, étudient la préparation du sulfite double de mercure et de sodium. Le pyrosulfite de sodium et l'oxyde de mercure offrent un excellent moyen de préparer le sel double; la réaction dégageant beaucoup de chaleur, il est nécessaire de refroidir, surtout si la solution de pyrosulfite est concentrée. Le précipité cristallin est lavé à l'eau et séché. On peut aussi employer le sulfite de sodium : dans ce cas, il n'est pas nécessaire de refroidir. On peut aussi partir du chlorure mercurique : une solution concentrée de sulfite ou de pyrosulfite est versée sur le chlorure finement pulvérisé. Le sel double se précipite lorsque l'on a ajouté la quantité nécessaire de sulfite de sodium.

Oxysulfite de mercure $(\text{OHg}^2\text{SO}^3)^2\text{H}^2\text{O}$. — Aux propriétés déjà connues de ce sel, on a ajouté les suivantes : une température de 73° est suffisante pour en déterminer l'explosion. Chauffé avec de l'eau, il se décompose en fournissant du sulfate mercurieux, de l'oxysulfate de mercure, de l'acide sulfureux et du mercure métallique. La potasse le convertit en oxyde mercurique et en sulfite de mercure et de sodium soluble. Un excès d'acide chlorhydrique ajouté brusquement fournit du chlorure mercurique et de l'acide sulfureux. Les produits sont différents si l'addition d'acide chlorhydrique se fait lentement.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique étendu le dissolvent et le transforment rapidement en sulfate. L'iodure de potassium en solution transforme instantanément l'oxysulfite de mercure en un composé rouge soluble dans un excès de réactif, de composition complexe, paraissant renfermer de l'iodure mercurique, de l'oxyde et du sulfite.

Préparation. — S'obtient par double décomposition entre :

1° Solution de sulfite de sodium ou de sulfite double de sodium et de mercure, et nitrate mercurique ou sulfate.

Lorsque l'on emploie ce dernier, les solutions de sulfites doivent être fortement alcalines.

2° Sulfite d'argent et nitrate mercurique.

Dans les deux cas, le sel se précipite. Préparé par le sulfite d'argent, le sel retient toujours une petite quantité de ce dernier métal que des lavages au nitrate mercurique ne peuvent enlever.

Les auteurs n'ont pas fait de dosages.

Sulfite mercuriosique $\text{Hg}^2(\text{SO}^3)^24(\text{H}^2\text{O})$. — S'obtient ; 1° en ajoutant de l'oxyde mercurique à une solution d'acide sulfureux ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfureux sur ce même oxyde additionné d'un peu d'eau. Son aspect varie suivant qu'il a été préparé d'après l'une ou l'autre méthode. Il est très efflorescent et devient anhydre par simple dessiccation. A la température de 80° , il fournit du gaz sulfureux, du mercure et de l'eau. La potasse le convertit en oxyde mercurieux et sulfite double. L'acide chlorhydrique le décompose en donnant du gaz sulfureux et les deux chlorures de mercure.

Sulfite hypomercurosique $\text{Hg}^4(\text{SO}^3)^2\text{H}^2\text{O}$. — Se forme dans les réactions entre :

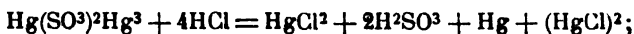
- 1° Acide sulfureux, eau et sulfite mercuriosique ;
- 2° Acide sulfureux, eau et sulfate ou nitrate mercurieux ;
- 3° Solution de sulfite de sodium et d'oxysulfite de mercure ;
- 4° Solution de sulfite de sodium et de sulfite mercuriosique ;

5° Solution de sulfite de sodium et de sulfate de mercure ;

6° Sulfite d'argent et solution de nitrate mercurieux ou de sulfate.

Propriétés. — Le sulfite hypomercureux se présente sous forme d'une substance gris noirâtre, amorphe. Abandonné à lui-même à la température ordinaire, il se décompose lentement en acide sulfureux, sulfate mercurieux et mercure.

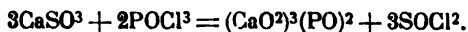
La potasse le convertit en sulfite de mercure et de potassium, mercure métallique et oxyde mercurieux. L'acide chlorhydrique le décompose, probablement suivant l'équation



peut-être aussi le chlorure hypomercureux se forme-t-il et donne avec le chlorure mercurique $\text{Hg}^3\text{Cl}^3 + \text{HgCl}^3 = 4\text{HgCl}$.

Les auteurs exposent ensuite un certain nombre de considérations théoriques sur la constitution des sulfites de mercure, la réduction des sels mercuriques par l'acide sulfureux, et comparent leurs propriétés physiques avec celles des chlorures, bromures et cyanures, ainsi que leurs relations avec les sélénites. Parmi les composés du carbone, les formiates sont, d'après les auteurs, les analogues des sulfites.

La formation du chlorure de thionyle par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur les sulfites, s'exprimerait par l'équation suivante :



J. S.

CHIMIE ORGANIQUE.

Alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine; P. van ROMBURGH (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 219). — On a examiné l'alcool hexylique provenant de 2 kilogrammes de camomille romaine. Après distillation fractionnée, il y en avait environ 80 grammes.

La rotation spécifique de cet alcool $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}$ est $[\alpha]_D = +8,2$. Son point d'ébullition est 154° , sa densité 0,829 à 15° .

Oxydé par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique dilué, l'alcool s'est transformé en un acide bouillant à $196-198^\circ$, d'une rotation spécifique $[\alpha]_D = +8,92$. Cet *acide caproïque* a pour densité 0,930. C'est un liquide incolore, d'une odeur

faible et désagréable, analogue à celle de l'acide caproïque ordinaire.

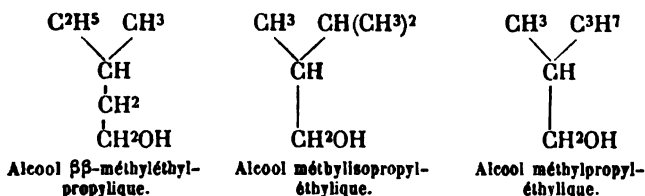
Le sel de calcium renferme $3H^2O$. Il est soluble dans l'eau.

Le sel d'argent est anhydre.

Il s'est formé également, pendant l'oxydation, du caproate d'hexyle $C^6H^{11}O^2$, C^6H^{13} bouillant à $233-234^\circ$, d'une densité de 0,867. Le pouvoir rotatoire de cet éther est $[\alpha]_D = +12^\circ,86$.

L'amide caproïque fut obtenu en chauffant le caproate hexylique à 230° pendant cinq heures avec de l'ammoniaque. Cette amide $C^6H^{11}OAzH^2$ fond à 124° .

L'alcool hexylique étant primaire et possédant le pouvoir rotatoire ne peut avoir que l'une des trois compositions :



Le dernier a été obtenu par MM. Lieben et Zeisel, par la réduction de la α -méthyl- β -éthylacroléine. Il bout à $146^\circ,8$ et a pour densité 0,8257.

Le second a été obtenu par M. Silva (t. 19, p. 194), au moyen du chlorure de diisopropyle. Il bout à 150° .

Il est donc probable que c'est la première formule qui s'applique à l'alcool hexylique de la camomille.

Mais l'étude de l'acide caproïque et sa comparaison avec les acides caproïques connus, apporte plus de certitude dans la question. Les acides méthylpropylacétique et méthylisopropylacétique sont connus et leurs constantes physiques ainsi que celles de leurs dérivés différent de celles de l'acide étudié. Il ne reste donc que l'acide $\beta\beta$ -méthyléthylpropionique qui puisse être identique à cet acide qui serait donc

$$\begin{array}{c} C^2H^5 \\ CH^3 \end{array} > CH-CH^2-CO.OH.$$

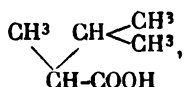
P. A.

Acide méthylisopropylacétique ; P. van ROMBURGH (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 228). — Cet acide peut être obtenu de quatre façons, en traitant l'éther acétylacétique d'abord par l'alcoolate de sodium et l'iodure de méthyle et ensuite par l'iodure d'isopropyle ou en opérant en ordre inverse, ce qui vaut mieux, ou bien en traitant le malonate d'éthyle sodé

par l'iodure de méthyle d'abord et l'iodure d'isopropyle, ou inversement. C'est cette dernière méthode qui est la meilleure.

Le malonate d'éthyle $\text{CH}_2(\text{COOC}^2\text{H}_5)_2$ réagit facilement sur l'alcoolate de sodium et l'iodure d'isopropyle; l'éther obtenu se transforme facilement par la même méthode en dérivé méthylé. Le *méthylisopropylmalonate d'éthyle* $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}^3\text{H}_7)(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$ est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 221° . $D = 0,990$ à 15° .

L'acide correspondant fond à 124° . Il perd de l'acide carbonique à 200° pour donner l'acide méthylisopropylacétique



bouillant à $189-191^\circ$ et dont l'amide fond à 129° . Cette amide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se sublime facilement.

Des produits accessoires de la saponification de l'éther méthylisopropylacétylacétique, obtenu par le premier procédé indiqué plus haut, on peut retirer un corps bouillant à $135-140^\circ$ d'une densité de $0,815$ à 20° qui est la méthylisopropylacétone



Cette acétone ne se combine pas au bisulfite.

Dans le second mode de préparation, au moyen de l'éther malonique, on obtient l'acide *isopropylmalonique* $\text{CH}(\text{C}^3\text{H}_7)(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$ qui a la propriété de se combiner à la benzène.

Cette combinaison cristalline se dissocie facilement. L'acide propylmalonique ne se combine pas à la benzène. Cette propriété n'a été retrouvée que dans l'acide diéthylmalonique. P. A.

Points de fusion et d'ébullition du bromure de cyanogène; E. MULDER (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 151). — On a donné des points de fusion très différents au bromure de cyanogène: 4° (Löwig), 16° (Sérullas), au-dessus de 40° (Bineau). Le point de fusion trouvé est 52° et ce point reste le même à la suite de fusions successives.

Le point d'ébullition est $61^\circ,3$ sous 750 millimètres. P. A.

Sur un produit d'addition du cyanurate normal d'éthyle avec le bromure de cyanogène; E. MULDER (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 147). — Le cyanurate

d'éthyle donne avec le bromure de cyanogène deux produits d'addition :



On n'a pu préparer la combinaison avec 3BrCAz.

Ces deux combinaisons sont liquides et il est assez singulier de voir se liquéfier cette combinaison de deux corps solides. P. A.

Dédoublement de l'acide malique, dérivé de l'acide fumarique; G.-J.-W. BREMER (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 180). — L'acide malique inactif, qui prend naissance en chauffant à 100° l'acide fumarique avec de la soude et de l'eau, peut se dédoubler par le procédé suivant :

On le transforme en sel de cinchonine et on fractionne la cristallisation déterminée par un petit cristal de malate ordinaire. Les cristaux, formés très lentement furent décomposés par l'ammoniaque, l'acide transformé successivement en sel de plomb et en bimalate d'ammoniaque.

Ce sel donna une rotation spécifique de $-6^{\circ},245$, celle du bimalate d'ammoniaque ordinaire étant de $-6^{\circ},218$.

On peut tirer de ce fait cette conclusion que tous les acides maliques inactifs sont identiques, conformément à l'hypothèse de MM. Lebel et vant'Hoff.

P. A.

Action du pentachlorure de phosphore sur le diéthylacétylacétate d'éthyle; W. JAMES (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 50). — Geuther et Rüttler ont démontré qu'en faisant agir le perchlorure de phosphore sur un dérivé monalkylé de l'éther acétylacétique, le groupe éthoxyle était déplacé par le chlore et que l'on obtenait des dérivés chlorés d'acides crotoniques. D'après ces résultats, on pouvait supposer que l'action du même agent sur un éther dialkylacétylacétique donnerait lieu à la formation d'un dérivé chloré d'un acide dialkylchlorocrotonique. Cela n'a pas lieu : les produits de la réaction sont des dérivés de substitution mono et dichlorés et une petite quantité d'un sel de l'éther monalkylchlorocrotonique.

100 grammes (1 mol.) d'éther diéthylacétylacétique bouillant à 205-215° furent versés sur 225 grammes (2 mol.) de perchlorure de phosphore. Le mélange fut chauffé au réfrigérant ascendant pendant cinq heures. Par refroidissement, le liquide laissa déposer le pentachlorure non attaqué on le distilla afin de séparer le trichlorure et l'oxychlorure de phosphore. Le résidu, versé dans

l'eau froide et distillé dans un courant de vapeur d'eau fut fractionné en 4 parties d'égal volume.

La première portion se décompose à la distillation. Le liquide passant entre 210-220° a été analysé ainsi que le produit non distillé. Cette fraction se compose principalement de *diéthylchloracétylacétate d'éthyle*. C'est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, ayant une densité de 1,063 à 15°. Il est miscible en toutes proportions à l'alcool, à l'éther et à la benzine.

Les résultats obtenus dans l'analyse de la deuxième fraction font penser à l'auteur qu'elle renferme principalement de l'éther *éthylchlorocrotonique*.

L'éther diéthylchloroacétacétique, qui compose la troisième fraction, est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. D à 15° = 1,155. Il ne distille pas à la pression ordinaire.

PRODUCTION D'OXYACÉTONES. — *Action du méthylate de sodium sur l'éther diéthylchloracétylacétique*. — Une solution de 4^{gr},2 de sodium (1 mol.) dans 40 grammes d'alcool méthylique fut versée sur 40 grammes de l'éther en refroidissant le mélange. L'action terminée, le produit fut chauffé au bain-marie, et, finalement, en tubes scellés pendant trois heures à 100°. Le contenu des tubes, distillé au bain d'huile et fractionné, fournit d'abord de l'alcool méthylique, et la portion restante, agitée plusieurs fois avec une solution concentrée de chlorure de calcium, fournit par distillation deux composés, l'un bouillant à 130-132°, l'autre à 185-190°. Ce dernier est principalement formé d'*éther méthoxydiéthylacétylacétique* $\text{CH}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}^2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$. C'est un liquide incolore, possédant une odeur agréable, soluble dans l'alcool et l'éther, plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble.

Le corps bouillant à 130-132° est la *méthoxyméthyléthylacétone* $\text{CH}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}^2\text{H}_5$, liquide incolore de densité 0,855 à 20°. Il se mélange à l'alcool et à l'éther. On n'a pu obtenir sa combinaison bisulfite.

L'action du méthylate de sodium sur l'éther diéthylchloro-acétylacétique a fourni : de l'éther *diméthoxydiéthylacétylacétique* $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{Et})_2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{CO}^2\text{Et}$ bouillant à 195°, et une *diméthoxydiéthylacétone* $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$ bouillant à 134° et ayant une densité de 0,886 à 15°. On n'a pas observé de combinaison avec l'anhydride acétique ni avec le bisulfite.

L'ammoniaque ne réagit pas sur l'éther diéthylacétylacétique à 120-130°; à 190-200°, cet éther se décompose en donnant du carbonate d'ammoniaque et de la diéthylacétone bouillant à 135-137°.

Action de l'acide azotique réel sur les amines, les acides amidés et les amides; A.-P.-N. FRANCHIMONT (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 195; voir *Bull.*, t. 40, p. 541, et t. 44, p. 456). — L'acide oxamique, traité par l'acide azotique réel, donne lieu à un dégagement de protoxyde d'azote, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone en volumes égaux.

L'oxaméthane se décompose lentement, la proportion de protoxyde d'azote est double de celle de l'acide carbonique. Il y a également de l'oxyde de carbone.

La diméthylloxamide symétrique donne une combinaison instable avec deux molécules d'acide azotique. Dissoute dans un excès d'acide, elle donne lieu à un dégagement de gaz qui dure plusieurs jours; mais si, avant que le dégagement commence, on projette la solution dans l'eau froide, il se précipite la dinitrodiméthylloxamide

$\text{COAzCH}^3\text{AzO}^2$
mide $\text{COAzCH}^3\text{AzO}^2$, corps fusible à 124°. Inattaquable par l'acide

chlorhydrique à l'ébullition, ce dérivé se dissout dans l'acide sulfurique concentré ou dans la potasse avec mise en liberté d'acide azotique. L'acide azotique ne semble pas l'attaquer à chaud.

La chaleur décompose la dinitrodiméthylloxamide en acide carbonique, bioxyde d'azote, et probablement en cyanogène et oxyde de carbone.

Des produits de sa réduction par le zinc et l'acide acétique, on n'a pu retirer que la diméthylloxamide (1).

La malonodiméthylamide symétrique $(\text{COOAzHCH}^3)^2\text{CH}^3$ fondant à 136° (Freund indique 128°) est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. On l'obtient en traitant la méthylamine par le malonate d'éthyle.

Cette amide donne la même réaction avec l'acide azotique que son homologue. On obtient la malonodinitrométhylamide symétrique $\text{COAzCH}^3\text{AzO}^2\text{CH}^3\text{COAzCH}^3\text{AzO}^2$, accompagnée de dinitrométhane. L'amide dinitrée est très soluble dans l'éther acétique; elle fond à 150°.

La succinodiméthylamide symétrique, fondant à 175° ne donne pas de dérivé nitré, mais se décompose en acide succinique et azotate de méthyle.

La succinotétraméthylamide, préparée par le chlorure de succinyle et la diméthylamine, fond à 81°. Elle semble pouvoir cristal-

(1) Cette réaction, ainsi que l'action de la potasse et de l'acide sulfurique, semblent indiquer que l'on n'a pas affaire à un composé nitré.

liser avec de l'eau. Traitée par l'acide azotique, elle se décompose en nitrodiméthylamine et acide succinique.

L'*isosuccinodiméthylamide symétrique* fut obtenue par le chlorure isosuccinique ou par l'éther méthylmalonique. L'acide isosuccinique lui-même a été préparé de deux façons : 1° en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide lactique ; 2° en chauffant à 100° l'acide propionique avec du brome. Les acides chloro- ou bromo- α -propioniques neutralisés et traités par le cyanure de potassium en solution aqueuse ont donné : l'acide isosuccinique après saponification. Cet acide fond à 134°.

L'isosuccinodiméthylamide fond à 154° et se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool.

L'acide azotique ne donne pas de réaction nette avec cette amide.

Diméthylmalonodiméthylamide symétrique. — Ce corps fut obtenu en partant, soit du chlorure, soit de l'éther méthylque de l'acide diméthylmalonique. Ce dernier acide fut obtenu lui-même par l'action de l'iodure de méthyle, et de l'alcoolate de sodium sur l'éther méthylmalonique. Il est en cristaux durs, solubles dans dix parties d'eau, fondant à 182° en se décomposant en acide butyrique et acide carbonique.

Il fut transformé en éther par l'action de l'iodure de méthyle sur son sel d'argent.

L'*éther méthylque* $C(CH_3)_2(COOCH_3)_2$ bout à 177-178°; $D=1,071$.

Le chlorure, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide, est un liquide non congelable, bouillant à 165°.

Cet éther et ce chlorure, traités par la méthylamine, se transforment en *diméthylmalonodiméthylamide symétrique*



fondant à 123°, très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, mieux dans la benzine.

Traitée par l'acide azotique réel, cette amide donne lieu à un dégagement de protoxyde d'azote et se transforme en azotate de méthyle et acide diméthylmalonique.

Diméthylmalonotétraméthylamide. — Ce corps, obtenu au moyen des mêmes réactifs, en remplaçant la méthylamine par la diméthylamine, bout vers 276° en se décomposant partiellement. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool ou la benzine. Peu soluble dans l'essence de pétrole, il y cristallise en longs prismes fusibles à 80°.

L'acide azotique donne de la nitrodiméthylamine.

En résumé, l'action de l'acide azotique sur les méthylamines peut s'énoncer ainsi : l'acide, s'il est faible, est mis en liberté

(acides succinique, isosuccinique, diméthylmalonique) et il se fait de la nitrodiméthylamine; avec l'acide oxalique, ou l'acide malonique au contraire, il y a formation de dérivés nitrés.

Dans toutes ces réactions, il faut tenir compte : 1° de l'influence de l'eau qui peut former de l'ammoniaque et donner lieu à des réactions secondaires; 2° de la température; 3° de la formation préalable d'un azotate de l'amide, azotate qui est ultérieurement attaqué par l'acide azotique.

P. A.

Action de l'acide azotique réel sur quelques acides bibasiques; A.-P.-N. FRANCHIMONT (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 393). — L'acide azotique de densité 1,51 décompose les dérivés *monosubstitués* de l'acide malonique, en dégageant 2 molécules d'acide carbonique. Cette réaction a été vérifiée sur les acides isosuccinique, éthylmalonique, isopropylmalonique, propylmalonique, amylmalonique, allylmalonique. Au contraire, on n'a aucune réaction avec les acides diméthylmalonique, diéthylmalonique, méthylisopropylmalonique, diallylmalonique, triméthylènedicarbonique, tétraméthylènedicarbonique. Les acides fumarique et maléique n'étant pas décomposés par l'acide azotique, ne sont donc pas des dérivés de l'acide malonique.

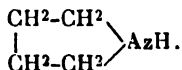
La réaction de l'acide azotique est une méthode facile pour reconnaître la constitution $\text{XHC}-(\text{CO}^2\text{H})^2$; quelques centigrammes suffisent pour observer le dégagement d'acide carbonique. Ce traitement est un excellent moyen de purifier les dérivés disubstitués en détruisant complètement l'acide monosubstitué.

P. A.

Sur l'acide éthénylglycolique; C.-A. LOBBY de BRUYN (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 221). — De même que l'acide cyanhydrique se combine à l'aldéhyde crotonique (t. 42, p. 159), de même il se combine à l'acroléine; mais la préparation de cette cyanhydrine demande des précautions particulières. Il faut éviter absolument la présence de l'eau. Dans un ballon de 1,500 grammes contenant 100 grammes de cyanure de potassium sec et pulvérisé, on verse 60 grammes d'acroléine dissoute dans un demi-litre d'éther et on ajoute peu à peu 90 grammes d'acide acétique cristallisable. Le mélange s'échauffe. Au besoin, si la réaction est trop violente, on refroidit par de l'eau glacée. On dissout l'acétate de potassium dans l'eau et on épuise par l'éther. On obtient ainsi un liquide brun, qui, séché, ne peut être purifié ni par distillation, ni par le noir animal. L'analyse correspond à une cyanhydrine impure $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOHCAz}$. Ce nitrile, traité à froid par l'acide chlorhydrique à 20 0/0, se transforme en acide

qu'on purifie en passant par le sel de zinc, le seul qui cristallise nettement. Ce sel est lavé à l'alcool, qui dissout les impuretés, et est ainsi absolument pur $(\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOHCOO})^2\text{Zn}$. Traité par l'acide sulfurique, ce sel cède à l'éther l'acide éthénylglycolique, fusible vers 40° , très hygroscopique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone. Il fixe une molécule de brome pour donner un produit d'addition cristallisable, soluble dans l'éther, insoluble dans le sulfure de carbone et fondant vers 80° . Ce corps, qui n'a pas encore été analysé, doit être $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CHOH}-\text{COOH}$. P. A.

Sur l'acide γ -amidovalérianique; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 249). — L'auteur a indiqué antérieurement (t. 47, p. 766) la constitution probable de l'anhydride γ -amidovalérianique, qu'il considère comme une oxyméthylpyrrolidine. Par réduction de cet anhydride on obtient en effet une méthylpyrrolidine de la forme



On dissout 6 grammes d'oxyméthylpyrrolidine dans 150 grammes d'alcool amylique et à la solution bouillante on ajoute de l'amalgame de sodium, tant qu'il se produit une réaction : on fait passer les gaz dans de l'acide sulfurique étendu pour retenir une petite quantité de base entraînée. Lorsque la réaction se ralentit, on ajoute 70 grammes d'alcool amylique; la réduction est terminée au bout de trois heures. Le liquide est versé dans l'eau; il se sépare de l'amylate de sodium qui se détruit rapidement. On distille; il passe de l'alcool amylique, de l'eau et une base à réaction alcaline énergique. On acidifie par l'acide sulfurique et on agite fortement pour séparer l'alcool amylique.

Le liquide acide, évaporé à 100 centimètres cubes environ, est placé dans le vide; il reste une masse brune qu'on dissout dans une petite quantité d'eau et qu'on distille sur de la potasse pulvérisée; on laisse le produit obtenu en contact avec de la baryte et on le redistille au bain d'huile et finalement sur du sodium.

La méthylpyrrolidine obtenue $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Az}$ est un liquide incolore mobile, bouillant à $96-97^\circ$, sous la pression de 737 millimètres, doué d'une odeur pénétrante et stupéfiante; elle fournit facilement des sels. A. FB.

Sur les acides chloropyromuciques; H.-B. HILL et L.-L. JACKSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 252). — Lorsqu'on

traite par la soude alcoolique concentrée le tétrachlorure du pyromucate d'éthyle préparé à froid, on obtient le sel de sodium, peu soluble dans l'alcool, de l'acide β - γ -dichloropyromucique. Si, dans la préparation du tétrachlorure on a laissé la température s'élever, ce sel est mélangé d'une certaine proportion de trichloropyromucate.

L'acide β - γ -dichloropyromucique, $C^5H^2Cl^2O^3$, purifié par cristallisation dans la benzine bouillante, fond à 168-169°; il est très soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble à chaud dans la benzine et le chloroforme, très soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en fines aiguilles dans ce dernier dissolvant.

Le sel de baryum, qui renferme $3H^2O$ (ou peut-être 2,5 H^2O), soluble dans l'eau bouillante, cristallise en fines aiguilles; le sel de calcium renferme $4H^2O$; il cristallise en aiguilles, ainsi que le sel d'argent; le sel de potassium, peu soluble, cristallise en prismes.

L'éther éthylique, qui cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles fusibles à 63-64°, fournit une amide fusible à 176° lorsqu'on le traite par l'ammoniaque concentrée.

Avec la vapeur de brome, l'acide β - γ -dichloropyromucique ne donne pas de produit d'addition stable; il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme un acide à point de fusion élevé, l'acide dichlorobromopyromucique; chauffé légèrement avec un excès d'eau de chlore, il fournit, avec dégagement d'acide carbonique, de l'acide chloromucique, $C^4H^2Cl^2O^3$, fusible à 124-125°.

L'acide β - γ -dichloropyromucique est complètement oxydé lorsqu'on le fait bouillir pendant quelques heures avec un mélange de 1 partie d'acide azotique concentré et de 2 parties d'eau. L'éther enlève à la solution acide: de l'acide chloromucique, fusible à 124-125°, et de l'acide dichloromaléique, $C^4H^2Cl^2O^4$, dont on obtient, par sublimation, l'anhydride fusible à 119-120°. A. FB.

Sur l'acide β -bromolévulique; L. WOLFF (*D. ch. G.*, t. 20, p. 425). — Soumis à la distillation, l'acide lévulique perd de l'eau et donne les deux lactones α - et β -angéliques :

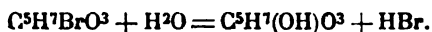


A laquelle de ces deux lactones convient la dénomination α ? L'auteur montre que c'est le corps I qui est l' α -lactone, en établissant la position du brome dans l'acide monobromolévulique, dérivé

de la lactone α -angélique; un acide β -bromolévulique doit dériver du corps I.

Pour préparer l'acide bromolévulique, on peut employer le bromure de la lactone α -angélique et l'eau, ou bien l'acide lévulique et le brome. On dissout 3 parties d'acide lévulique dans 12 parties d'acide chlorhydrique concentré, on refroidit au-dessous de zéro, et on ajoute goutte à goutte 4 parties de brome. Au bout de deux à trois heures, on verse le tout dans l'eau, on filtre et on épuise par l'éther. L'huile jaunâtre obtenue se prend en masse dans l'air sec; on la purifie par cristallisation dans le sulfure de carbone; on obtient un acide fusible à 59°.

Action du carbonate de sodium. — Lorsqu'on mélange cet acide avec du carbonate de sodium, molécule à molécule, il se dégage de l'acide carbonique, et au bout de trois à quatre jours on a une solution légèrement alcaline, qui renferme du bromure de sodium, de l'acide acétacrylique et de l'acide hydroxylévulique; la formation de ces corps est exprimée par les deux équations :



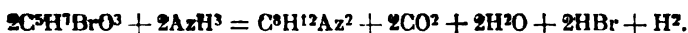
L'acide acétacrylique, que l'éther enlève facilement à la liqueur acidifiée, cristallise en lamelles brillantes, fusibles à 125-125°, 5, très solubles dans l'éther et l'alcool, peu solubles dans l'eau et le chloroforme. L'auteur a préparé les sels de calcium, d'argent, de zinc. Cet acide donne, avec la phénylhydrazine, une combinaison cristallisée en aiguilles jaunes; avec le brome, il fournit l'acide α - β -dibromolévulique $C^5H^6Br^2O^3$, isomère de l'acide β -dibromolévulique, qui cristallise dans un mélange de sulfure de carbone et de benzine en aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 108°, très solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine chaude, peu solubles dans l'eau et le sulfure de carbone, et que les solutions alcalines décomposent.

En même temps que l'acide acétacrylique, il se forme, en quantité prédominante, une huile jaunâtre, très soluble dans l'eau et l'alcool, dont la solution aqueuse a une forte réaction acide et réduit les sels d'argent en solution alcaline. Chauffé avec de l'ammoniaque, cet acide fournit les mêmes produits que l'acide bromolévulique (voyez plus bas), en particulier une base $C^5H^{12}Az^2$ et deux autres non étudiées; avec la phénylhydrazine, on obtient une base non oxygénée, fusible à 244°. Les sels sont, en général, amorphes et instables; le sel de zinc répond à la formule $(C^5H^6.OH.O^3)^2Zn$.

Des deux formules possibles pour l'acide bromolévulique $CH^3.CO.CHBr.CH^2.CO.OH$ et $CH^3Br.CO.CH^2.CH^2.CO.OH$, la

première seule est d'accord avec les faits qui précèdent, et dès lors la formule I s'applique à la lactone α -angélique, l'acide acétacrylique ayant la formule $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Action de l'ammoniaque. — L'acide bromolévulique ou l'acide hydroxylévulique, chauffés pendant six à huit heures avec de l'ammoniaque aqueuse à 110-120°, donnent lieu à la même réaction :



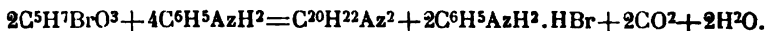
La base $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2$, qui est identique avec la diméthylacétine, obtenue par Gutknecht et par Treadwell, en réduisant l'isonitrosométhylacétone, peut facilement, par distillation avec la vapeur d'eau, être séparée d'une base non volatile, fusible à 202°, et d'un acide azoté fusible à 154°. Elle cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles brillantes, renfermant $3\text{H}^2\text{O}$, fusibles à 74-77°. Elle est douée d'une odeur pénétrante, et se transforme dans l'air sec, en perdant son eau, en prismes qui s'hydratent de nouveau à l'air humide. La base sèche fond à 86°, et bout sans décomposition à 190°; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, etc., et donne avec l'eau chaude des solutions neutres qui restent souvent sursaturées. Elle donne, avec les acides étendus, deux séries de sels à réaction acide, que l'ammoniaque décompose.

Le chlorhydrate $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$, est soluble dans l'eau et l'alcool, et fond à 91° à l'état sec; à ce sel correspond le chloroplatinate $(\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}_4$, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles rouges décomposables par ébullition avec l'eau. Si l'on précipite directement une solution chlorhydrique de la base par le chlorure de platine, on obtient le sel $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2(\text{HCl})^2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en aiguilles orangées.

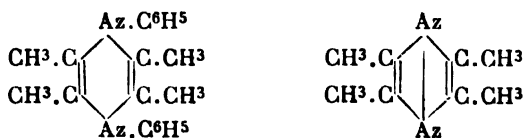
La nouvelle base, chauffée à 100° avec de l'iodure de méthyle, fournit un iodure $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{CH}_3\text{I} + 2\text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en aiguilles jaunâtres solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, perdant leur eau dans l'air sec, et fondant à 216° en se décomposant. Agité avec du chlorure d'argent, cet iodure se transforme en un chlorure fusible vers 105°, dont le chloroplatinate a la formule $\text{C}^4(\text{CH}_3)^4 \cdot \frac{\text{Az} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}}{\text{Az} \cdot \text{HCl}} \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}^2\text{O}$.

Oxydée par le permanganate de potassium en solution acide, la diméthylacétine fournit de l'acide acétique, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Oxydée en solution alcaline, elle donne différents acides, entre autres un acide $\text{C}^4(\text{COOH})^4\text{Az}^2$, ce qui prouve que la base contient 4 groupes CH_3 .

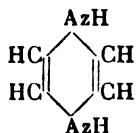
Action de l'aniline. — Lorsqu'on chauffe avec précaution au bain-marie 1 partie d'acide bromolévulique avec 3 parties d'aniline, en ayant soin que la température ne dépasse pas 100°, on obtient une base $C^{20}H^{22}Az^2$, formée d'après l'équation :



On épuise le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique étendu, et on distille le résidu dans un courant de vapeur d'eau. Après quelques cristallisations dans l'alcool étendu, on obtient des lamelles nacrées, fusibles à 107-108°, se colorant en jaune à la lumière, bouillant à 281°, très solubles dans l'éther, le chloroforme, l'alcool bouillant, peu solubles dans l'eau chaude. L'auteur assigne à cette base et à la diméthylacétine les formules de constitution :



Il propose de désigner le corps



sous le nom de dihydropyrazine; l'acétine deviendrait la diméthylpyrazine; l'iso-indol, la diphenylpyrazine; la diméthylacétine, la tétraméthylpyrazine, etc.; enfin la dernière base décrite serait la tétraméthyldiphenyldihydropyrazine.

A. FB.

Sur la paragalactine; E. SCHULZE et E. STEIGER
(D. ch. G., t. 20, p. 290). — L'un des auteurs a indiqué (t. 46, p. 682) l'existence, dans les graines de *lupinus luteus*, d'un hydrate de carbone, le β -galactane, analogue à la dextrine, et se transformant facilement en galactose. Indépendamment de ce corps, il existe dans les mêmes graines une substance insoluble dans l'eau, que le chauffage avec les acides étendus transforme en galactose. Lorsqu'on épuise par la potasse très étendue les graines décortiquées, finement pulvérisées et débarrassées de graisse au moyen de l'éther, il reste une masse qui, chauffée avec l'acide sulfurique étendu, réduit fortement la liqueur de Fehling. Pour extraire le sucre formé, on épuise à l'eau le résidu de l'action de la potasse sur la graine, et on le chauffe pendant une demi-heure avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. La liqueur filtrée, additionnée de son

volume d'eau, est bouillie pendant deux heures; après refroidissement, on la traite par le carbonate de baryum et on l'évapore à consistance sirupeuse. On épuise le sirop par l'alcool absolu; on chasse l'alcool par évaporation, on reprend par l'alcool absolu chaud, qui laisse un résidu insoluble; la solution laisse déposer des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Le résidu insoluble est dissous dans l'alcool chaud à 90 0/0; on évapore l'alcool, on reprend par l'eau, on décolore par le noir animal, et on évapore à consistance sirupeuse; le sirop ne tarde pas à se prendre en une masse qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu.

Le sucre obtenu dans ces deux préparations est du *galactose*, caractérisé par son pouvoir rotatoire, son point de fusion, sa combinaison phénylhydrazinée, son oxydation par l'acide azotique qui donne de l'acide mucique.

Les auteurs désignent sous le nom de *paragalactine* la substance hydrocarbonée du résidu, insoluble dans l'eau, de l'épuisement des graines de lupin; ils évaluent à 25 0/0 la proportion de cette substance dans le résidu. La paragalactine ne semble pas fournir d'autre sucre que le galactose.

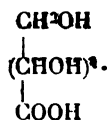
Le résidu de l'épuisement des graines par la potasse étendue n'abandonne, par chauffage avec de l'eau sous pression, aucune substance transformable en sucre; il ne se forme pas de sucre lorsqu'on le traite par une solution de diastase. Il se dissout en partie lorsqu'on le chauffe pendant deux heures au bain-marie avec de l'acide tartrique à 10 0/0; la solution, qui réduit faiblement la liqueur de Fehling, précipite en blanc par addition d'alcool. Le précipité, lavé à l'alcool, est partiellement soluble dans l'eau, et la solution, traitée à son tour par l'alcool, fournit un précipité blanc, soluble intégralement dans l'eau et qui réduit la liqueur de Fehling, lorsqu'on l'a préalablement fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique. La paragalactine se dissout donc dans l'acide tartrique; elle se dissout également à froid dans l'acide chlorhydrique à 10 0/0. Un traitement analogue par la potasse à 10 0/0 fournit une combinaison potassique blanchâtre qu'on peut transformer en dérivé acétylé par l'anhydride acétique. Le corps obtenu, qui répond à la formule $C^6H^7O^5(C^2H^3O)^3$, est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, dans un mélange d'alcool et d'acide acétique; il se décompose vers 225° sans fondre, ce qui le distingue du dérivé acétylé du β -galactane.

D'après ce qui précède, la paragalactine semble avoir pour formule $C^6H^{10}O^5$.

A. FB.

Sur la composition et la constitution de l'acide arabinose-carbonique et de l'arabinose ; M. ELIANI (*D. ch. G.*, t. 90, p. 339). — Contrairement à ce qui a été admis par différents chimistes et par l'auteur (t. 47, p. 410), l'acide arabinose-carbonique n'est pas un acide hexa-oxyheptylique $C^7H^{14}O^8$, mais un acide pentoxycaproïque, $C^6H^{12}O^7$. Si en effet on fait bouillir, pendant deux heures, la lactone de l'acide arabinose-carbonique avec 15 parties d'acide iodhydrique concentré et $\frac{2}{3}$ de partie de phosphore rouge, et si l'on isole les produits de réduction comme l'auteur l'a déjà fait dans un traitement analogue de l'acide dextrose-carbonique, on obtient une lactone de la formule $C^6H^{10}O^2$, caprolactone normale, bouillant à $220^{\circ},5$, et une petite quantité d'acide caproïque normal.

L'acide arabinose-carbonique a donc la même composition que l'acide gluconique et l'acide galactonique, et doit avoir la constitution



Des trois acides bitasiques de la constitution

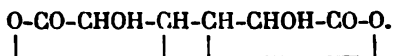


saccharique, mucique et isosaccharique, le premier correspond à l'acide gluconique, le second à l'acide galactonique, et le troisième à un acide pentoxycaproïque inconnu. Cet acide inconnu n'est pas, comme l'auteur avait pensé d'abord, l'acide arabinose-carbonique, car ce dernier fournit par oxydation, non pas l'acide isosaccharique, mais la dilactone d'un nouvel acide que l'auteur appelle *métasaccharique*.

On chauffe la lactone de l'acide arabinose-carbonique pendant vingt-quatre heures à 50° , avec une fois et demie son poids d'acide azotique de densité 1,2 ; on étend d'eau et on évapore au bain-marie en agitant constamment jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On dissout le résidu dans une petite quantité d'eau chaude, et en refroidissant la solution et l'agitant, on obtient une masse cristalline, dont on met de côté une petite portion. On dissout le reste dans l'eau chaude, on précipite par la chaux une petite quantité d'acide oxalique, on filtre, on concentre, et en ajoutant une parcelle provenant de la première cristallisation, on obtient une masse d'aiguilles qu'on lave à l'alcool absolu. La substance pure ainsi obtenue, qui peut servir à faire cristalliser

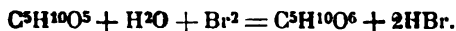
directement le produit d'oxydation d'une nouvelle opération, présente une composition répondant à la formule $C^6H^{10}O^8$ de l'acide saccharique; elle en diffère, ainsi que des acides mucique et isosaccharique, en ce que sa réaction est neutre et qu'elle contient $2H^2O$, qu'elle perd à 100° , de sorte que sa formule rationnelle est $C^6H^6O^6 + 2H^2O$. C'est donc la *dilactone* d'un nouvel acide saccharique isomérique, l'*acide métasaccharique*.

Cette dilactone fond à 68°; lorsqu'elle a perdu son eau de cristallisation, elle jaunit à 160° et fond peu après, en se décomposant complètement vers 180°; elle est insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool et l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude; elle donne facilement des solutions sursaturées. Sa solution étendue, bouillie pendant un quart d'heure avec de la craie, puis pendant dix minutes avec du noir animal, et filtrée, laisse déposer par refroidissement un sel de calcium de la formule $C^8H^8O^8Ca + H^2O$. Les sels de potassium et de sodium ne peuvent être obtenus à l'état cristallisé; ils se décomposent à l'air, en devenant rouges. La dilactone de l'acide métasaccharique réduit les sels de cuivre en solution alcaline. Réduite par l'acide iodhydrique, elle fournit de l'acide adipique. L'acide métasaccharique est donc, comme ses isomères, un *acide tétr oxyadipique normal*, $(COOH)-(CHOH)_4-(COOH)$ et sa dilactone a la constitution suivante :



Il suit de ces faits que l'arabinose doit avoir pour formule $C^3H^{10}O^5$, et doit être considéré comme l'aldéhyde du pentoxypentane normal $CH^3OH - (CHOH)^3 - CHO$.

La formation d'acide arabonique, par l'action du brome sur l'arabine, est dès lors expliquée par l'équation :



L'auteur a d'ailleurs vérifié que l'arabinose employé par lui est bien le corps découvert par Scheibler, en étudiant ses propriétés cristallographiques et sa combinaison phénylhydrazinée. L'arabinose est donc un sucre intermédiaire entre l'érythrite et le dextrose.

L'auteur termine en décrivant le sel de strontium



de l'acide arabonique. Il indique un procédé rapide de préparation de petites quantités d'acide arabinose-carbonique. Après séparation de l'amide, on sature la liqueur refroidie par le gaz chlorhydrique

sec ; on abandonne la masse à la température ordinaire pendant douze heures, on chasse l'ammoniaque par évaporation, on ajoute de la baryte, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, et l'acide sulfurique par l'oxyde d'argent ; on évapore ensuite à consistance sirupeuse.

A. FB.

Sur les sucres contenus dans quelques céréales et dans les grains germés; O'SULLIVAN (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 58). — L'auteur se propose d'étudier d'une manière approfondie les différents sucres contenus dans les produits ci-dessus mentionnés. Dans ce premier mémoire, il expose les résultats obtenus en opérant sur l'orge, le blé et l'orge germé (malt).

L'orge contient une quantité de saccharose variant entre 0,8 et 1,6 0/0, ainsi qu'une certaine quantité d'autres sucres possédant un pouvoir réducteur et une activité optique moindre que le dextrose.

Le blé ne fournit pas plus de 0,5 0/0 de saccharose, mais il contient un autre sucre fermentescible sur lequel on reviendra ultérieurement.

Les résultats obtenus dans l'analyse de plus de vingt échantillons de malt, provenant de différentes sources, peuvent être résumés ainsi :

Le malt contient de 2,8 à 6,0 0/0 de saccharose, de 1,3 à 5,0 0/0 de maltose, de 1,5 à 3,0 0/0 de dextrose et de 0,7 à 1,5 0/0 de lévulose.

L'auteur a aussi constaté, dans l'orge, la présence du *raffinose*.

J. S.

Synthèse de l'hémellithol; O. JACOBSEN et W. DEIKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 903). — Les deux bromoxylènes $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^{(1)}\text{Br}^{(2)}\text{CH}_3^{(3)}$ et $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3^{(1)}\text{CH}_3^{(2)}\text{Br}^{(3)}$ qui peuvent donner l'hémellithol par l'action de l'iodure de méthyle en présence du sodium, ne sont pas encore connus. Les auteurs ont préparé le premier β -bromo-*m*-xylène, en utilisant une réaction signalée par Weinberg. En traitant, d'après cet auteur, le dibromo-*m*-xylène solide par l'acide sulfurique fumant, on obtient un acide dibromo-sulfonique, lequel donne, par élimination du brome au moyen de l'amalgame de sodium, l'acide β -*m*-xylènesulfonique. Les auteurs ont suivi cette méthode en remplaçant l'acide sulfurique par la chlorhydrine sulfurique et l'amalgame de sodium par la poudre de zinc et l'ammoniaque. En ajoutant peu à peu du brome, en solution dans l'acide chlorhydrique, à la liqueur étendue renfer-

mant le β -m.-xylène-sulfonate de sodium, ils obtinrent le β -*bromo-m.-xylène* $C^6H^3CH^3_{(1)}Br_{(2)}CH^3_{(3)}$. Ce composé distille à 206° environ et ne se concrète pas à -10° .

Sa solution dans l'éther absolu fut traitée par l'iodure de méthyle en présence de sodium, et l'on obtint un très bon rendement en *triméthylbenzine*. L'hydrocarbure brut bouillant de $168-178^\circ$ fut transformé en dérivé sulfonique, et celui-ci en sulfamide, fusible à $195-196^\circ$, présentant tous les caractères de la sulfamide de l'hémellithol.

F. R.

Sur la pentaméthylbenzine et ses réactions avec l'acide sulfurique; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 896). — On prépare la *penta-méthylbenzine* par l'action du chlorure de méthyle à $100-110^\circ$ sur la triméthylbenzine, en présence du chlorure d'aluminium. La triméthylbenzine se trouve dans le cumène du goudron. On fait agir le chlorure de méthyle jusqu'à ce qu'une partie importante de l'hydrocarbure commence à distiller au-dessus de 220° . On refroidit la partie distillée qui se concrète, on la presse et on distille de nouveau en recueillant la portion qui passe de $220-235^\circ$, et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. L'hexaméthylbenzine se sépare la première, puis on retire de l'alcool de cristallisation la pentaméthylbenzine. On la purifie complètement en la transformant en *sulfone* ou en *sulfamide*, et en décomposant de nouveau ces dérivés par l'acide chlorhydrique à chaud. La pentaméthylbenzine $C^6H(CH^3)^5$ fond à $51,5$ et bout à 231° . Elle cristallise par le refroidissement en gros feuillets facilement solubles dans l'alcool.

Sa combinaison avec l'acide picrique cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 131° .

Son dérivé bromé $C^6HBr(CH^3)^5$ fond à 163° , et bout à 292° .

Lorsqu'on introduit peu à peu la pentaméthylbenzine dans de la chlorhydrine sulfurique bien refroidie, jusqu'à ce que la solution devienne épaisse, le mélange s'échauffe légèrement, il se dégage une petite quantité d'acide chlorhydrique, et la liqueur devient claire. Cette solution, exposée à l'air humide, laisse déposer une bouillie cristalline formée de sulfone et de sulfochlorure qu'on transforme par un traitement avec de la soude alcoolique en sulfone et pentaméthylbenzinesulfonate de sodium. On les sépare ensuite l'un de l'autre en utilisant leur différente solubilité dans la lessive de soude, la sulfone étant très difficilement soluble en présence de la soude.

L'auteur décrit les différents sels de l'acide pentaméthylbenzine-

sulfonique ainsi que son *chlorure* $C^6(CH^3)_5SO^2Cl$, fusible à 82° , et son *amide* $C^6(CH^3)_5SO^2AzH^3$, fusible à 186° . Ce dernier dérivé donne par oxydation au moyen du permanganate de potassium un acide sulfamique fusible à 265° .

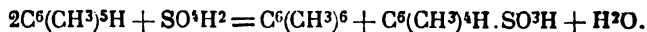
La *sulfone* $C^6(CH^3)_5SO^2.C^6(CH^3)_5$ cristallise dans l'éther de pétrole ou dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, fusibles à $98,5^\circ$. Elle distille en se décomposant et donne dans ces conditions la pentaméthylbenzine. Il en est de même lorsqu'on la chauffe à 170° avec de l'acide chlorhydrique.

Action de l'acide sulfurique concentré sur la pentaméthylbenzine. — L'acide sulfurique concentré et froid décompose la pentaméthylbenzine sans formation d'acide sulfonique. D'autre part l'acide sulfonique donne par l'action de l'acide sulfurique concentré l'hydrocarbure primitif.

Lorsqu'on introduit la pentaméthylbenzine réduite en poudre dans trois à quatre fois son poids d'acide sulfurique ordinaire, on obtient au bout de quarante-huit heures un liquide qui laisse déposer par le refroidissement une bouillie cristalline renfermant un hydrocarbure solide et un acide sulfonique peu soluble dans l'acide sulfurique étendu.

L'acide sulfonique a été reconnu pour un dérivé du *préhnitol* (distillant de $202-204^\circ$), et l'hydrocarbure n'est autre que de l'*hexaméthylbenzine*. Cet hydrocarbure se dissout à 0° dans environ 500 parties d'alcool à 95 0/0; plus soluble à chaud, il cristallise par le refroidissement de sa solution alcoolique en feuillets fusibles à 166° , et distille sans décomposition à 265° ; il se sublime à une température bien inférieure en feuilles irisées. Il ne se combine pas avec l'acide picrique.

La réaction de l'acide sulfurique sur la pentaméthylbenzine peut être exprimée par l'équation suivante :



L'auteur a pu s'assurer que cette réaction se passait d'une manière presque quantitative.

Il avait trouvé précédemment (*Bull.*, t. 47, p. 202) que le durol se transforme sous l'action de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire en hexaméthylbenzine, préhnitol et pseudocumène.

Il est probable, d'après la réaction qui vient d'être décrite, que dans ce cas l'hexaméthylbenzine et le préhnitol se forment comme produits secondaires, c'est-à-dire que le durol est d'abord transformé en pseudocumène et pentaméthylbenzine qui leur donnent ensuite naissance.

F. R.

Sur les nitrochlorotoluènes et les chlorotoluidines; H. GOLDSCHMIDT et M. HÖNIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 199). — Par nitration de l'o.-chlorotoluène et réduction du dérivé nitré formé, les auteurs ont obtenu (t. 49, p. 784) une chlorotoluidine fusible à 83°, déjà préparée par Wroblewsky en partant du p.-chlorotoluène impur.

Indépendamment du nitrate fusible à 164°, les auteurs ont préparé le dérivé acétylé, qui cristallise dans la benzine en lamelles fusibles à 89°; en chauffant la solution étherée de la chlorotoluidine avec de la phénylsulfo-urée, ils ont préparé la chlorotolylphénylthio-urée, qu'on purifie par dissolution dans la benzine et précipitation par la ligroïne, et qui fond à 107°.

Les auteurs considèrent cette chlorotoluidine comme l'o.-chloro-m.-toluidine asymétrique; l'exactitude de cette vue est prouvée par la transformation de la m.-nitro-o.-toluidine asymétrique $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzH^2_{(2)}.AzO^2_{(5)}$, en m.-nitro-o.-chlorotoluène asymétrique $C^6H^3.CH^3_{(1)}.Cl_{(2)}.AzO^2_{(5)}$, et la préparation au moyen de ce dernier corps de l'o.-chloro-m.-toluidine.

M.-nitro-o.-chlorotoluène asymétrique $C^6H^3.CH^3_{(1)}.Cl_{(2)}.AzO^2_{(5)}$.

— On nitre l'o.-acétotoluidine, et par saponification du produit nitré au moyen de l'acide sulfurique étendu, on obtient la m.-nitro-o.-toluidine asymétrique, fusible à 127-128°. On met ce corps en suspension dans l'acide chlorhydrique, on le traite par l'azotite de sodium, et on verse le produit de la réaction goutte à goutte dans une solution bouillante de chlorure cuivreux. Par distillation dans un courant de vapeur d'eau, on obtient une huile jaune qui se prend en masse, et qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. On obtient ainsi des aiguilles fusibles à 44°, bouillant à 248° sous la pression de 711 millimètres, sans se décomposer.

O.-chloro-m.-toluidine asymétrique $C^6H^3.CH^3_{(1)}.Cl_{(2)}.AzH^2_{(5)}$. —

Par réduction du nitrochlorotoluène au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, et distillation du produit de la réaction, préalablement alcalinisé, dans un courant de vapeur d'eau, on obtient une masse blanche qu'on purifie par cristallisation dans l'éther. Les aiguilles brillantes qui se déposent fondent à 83°, et bouillent à 239° sous la pression de 715 millimètres.

Le chlorhydrate et le nitrate de cette base, le dérivé acétylé, l'o.-chlorotolylphénylthio-urée qu'on obtient au moyen de ce corps sont identiques avec les dérivés de la chlorotoluidine fusible à 83° préparée au moyen de l'o.-chlorotoluène.

A. FB.

Réactions des amines primaires et secondaires;
P. van ROMBURGH (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 190). — Quand on ne possède que de petites quantités d'amines, les réactions suivantes peuvent les caractériser.

La benzine dinitrobromée α de Kékulé (*Ann. Chem. u. Pharm.*, t. 137, p. 167) donne en solution alcoolique chaude avec les amines des produits cristallisés jaunes de la forme



l'ammoniaque ne réagit pas.

Le chlorure de picryle donne également naissance à des produits caractéristiques de la forme $C^6H^2(AzO^2)^3AzX^2$. Comme il est assez soluble dans l'alcool, on peut employer une solution froide.

On peut encore faire bouillir les produits dinitrés avec l'acide azotique fumant qui donne naissance à des nitramines trinitrées cristallisées $C^6H^2(AzO^2)^3AzX.AzO^2$.

Un grand nombre de dérivés, qui ont été analysés, sont décrits dans le mémoire.

Points de fusion des produits formés.

AMINES.	Avec le benzine dinitrobromée α .	Avec le chlorure de picryle.	Nitramines trinitrées.
Méthylamine	178°	111-112°	127°
Diméthylamine	87°	138°	127°
Éthylamine	113°	84°	96°
Diéthylamine	80°	164°	96°
Propylamine	94-95°	59°	97°
Allylamine	73-76°	80°	?
Isobutylamine	80°	95°	110°

Il faut avoir soin d'employer toujours un petit excès de l'amine, sans quoi on risque d'avoir des combinaisons moléculaires du dérivé avec le réactif $X^2C^6H^2(AzO^2)^3Cl + C^6H^2(AzO^2)^3Az$ par exemple.

P. A.

Sur les produits de réduction du trinitropseudo-cumène; **F. MAYER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 966). — L'auteur a obtenu précédemment (*Bull. t. 46*, p. 837) par la réduction du trinitro-pseudo cumène au moyen de l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale, au lieu d'une nitro-cumidine, un acide renfermant du soufre et correspondant à la formule $C^9H^{12}Az^2SO^5$.

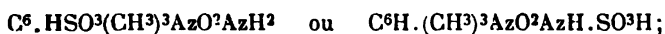
Cet acide, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré à 140-150°, se décompose en donnant, en même temps qu'une petite quantité de produits goudronneux, le sulfate de la nitro-pseudocumidine décrite par Fittig et Laubinger. Par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud, et même par l'action de l'eau à 180°, il donne ce même sulfate ainsi que de l'acide sulfurique. Il se décompose donc d'après l'équation



et doit être considéré comme de l'acide *nitro-pseudo-cumidine-sulfonique*.

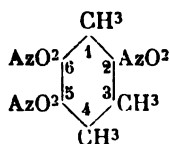
L'auteur a obtenu un acide identique en faisant agir la mono-chlorhydrine sulfurique sur le sulfate de nitrocumidine.

Le groupe sulfuryle, que renferme l'acide en question et qu'il abandonne si facilement, peut se trouver soit dans le noyau benzinique soit peut-être dans le groupe amidogène à la place d'un atome d'hydrogène

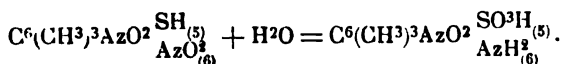


dans ce dernier cas l'acide serait un acide nitro-pseudo-cumidine-sulfamique. Cette question n'a pas encore pu être élucidée.

L'auteur explique la formation de l'acide dérivé du trinitro-pseudocumène



en supposant que le groupe $\text{AzO}^2_{(5)}$ est d'abord réduit et remplacé par le reste SH lequel est immédiatement oxydé au moyen du groupe AzO^3 , son voisin.



Parmi les dérivés de cet acide, le *dérivé acétylé* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{SO}^5.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ se présente sous la forme d'un composé amorphe, blanc, fusible vers 230° en se décomposant.

La position des groupes $\text{AzO}^3_{(3)}$ et $\text{AzH}^2_{(6)}$ dans l'acide nitro-cumidine-sulfonique et dans la nitro-cumidine n'était pas établie jusqu'à présent d'une manière bien certaine; l'auteur a pu résoudre cette question en déterminant la position des deux groupes AzH^2 renfermés dans la pseudo-cumylène-diamine obtenue par réduction de la nitro-pseudo-cumidine et celle du groupe AzH^2 renfermé dans

le nitro-pseudo-cumène, obtenu par élimination du groupe AzH^2 de la nitro-pseudocumidine.

M.-pseudo-cumylène-diamine $C^6H(CH^3)_{(1,2,4)}(AzH^2)_{(2,6)}$. — On prépare cette diamine par réduction de la nitro-pseudocumidine au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Elle est facilement soluble dans la benzine et s'en sépare par addition de ligroïne en longues aiguilles fusibles à 84° . Le perchlorure de fer colore sa solution en rouge foncé.

La position méta des deux groupes AzH^2 a été déterminée par les réactions colorées connues. Cette diamine se comporte vis-à-vis des combinaisons diazotiques comme les méta-diamines; elle donne avec l'acide diazobenzolsulfonique une chrysodine et avec la nitro-sodiméthylaniline, une matière colorante analogue au rouge de toluène.

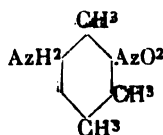
Cette même diamine s'obtient aussi directement par réduction de l'acide nitro-pseudocumidine-sulfonique.

Cumidine $C^6H^2(CH^3)_{(1,3,4)}AzH^2_{(2)}$. — On la prépare en traitant la solution alcoolique de la nitro-pseudocumidine par l'acide sulfurique et le nitrite d'éthyle, puis en réduisant le nitrocumène qui en résulte au moyen du chlorure d'étain.

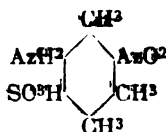
La pseudocumidine obtenue ne se concrète pas à -15° , et distille vers 236° ; sa combinaison acétylée fond à 186° .

Cette cumidine diffère par ses propriétés des deux cumidines déjà connues et représente la troisième cumidine susceptible de dériver du pseudocumène. Elle est probablement identique à la pseudocumidine liquide obtenue par Nœlting et Forel (*Bull.*, t. 46, p. 77), par méthylation de la xyldine $C^6H^2(CH^3)_{(2,3)}AzH^2_{(1)}$.

Il résulte de ces recherches que la constitution de la nitro-pseudocumidine peut être exprimée par le schéma suivant

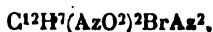


et celle de l'acide nitro-pseudocumidine-sulfonique, en supposant qu'il soit un véritable acide sulfonique, par



Sur les dérivés halogénés de l'azo- et de l'hydrazobenzine; J.-V. JANOVSKI et L. ERB (*D. ch. G.*, t. 89, p. 357). — *Parabromo-azobenzine* $C^6H^5.Az=Az.C^6H^4Br$. — Cet isomère se forme en quantité dominante lorsqu'on fait agir le brome sur une dissolution acétique d'azobenzine. Il cristallise en lamelles orangées, fusibles à 82° ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone, moins soluble dans l'éther de pétrole. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en dissolution alcoolique, il fournit la parabromohydrazobenzine, $C^6H^5.AzHAzH.C^6H^4.Br$, fusible à 115° .

Action de l'acide azotique sur la parabromo-azobenzine. — On obtient un dérivé nitré, soluble dans l'alcool, dans lequel il cristallise en aiguilles jaunes, ayant pour formule $C^{12}H^7(AzO^2)BrAz^2$; à côté de cette substance, il se forme un dérivé dinitré



peu soluble dans l'alcool et cristallisant en lamelles orangées. Ce dernier donne, par réduction, au moyen du sulfhydrate d'ammonium, des lamelles nacrées, de couleur orange, qui sont vraisemblablement un dérivé bromé de la chrysoidine diamido-azobenzine).

Action de l'acide sulfurique sur la parabromo-azobenzine. — En chauffant à 140° la p.-bromo-azobenzine avec de l'acide sulfurique à 14 0/0 SO^2 , et en précipitant par l'eau, il cristallise un dérivé sulfoné, constitué par l'acide parabromo-azobenzine-p.-sulfonique $SO^2H.C^6H^4.Az=Az.C^6H^4Br$ qui, par réduction, se scinde en acide sulfanilique et en p.-bromo-aniline.

L'acide libre cristallise en aiguilles aplaties; le sel potassique en lamelles rhombiques, et le sel sodique, qui est très peu soluble, en aiguilles soyeuses jaunes.

Métabromo-azobenzine. — On fait agir le brome en dissolution acétique sur l'azobenzine. On précipite par l'eau et on épuise par une petite quantité d'alcool à 80 0/0. On obtient ainsi des lamelles nacrées, d'un vert jaunâtre, fusibles à $53-56^\circ$. Traité en dissolution acétique par l'acide nitrique fumant ($D=1,5$), il donne un dérivé nitré, qui cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 123° .

Acide métabromo-azobenzine-parasulfonique. — On chauffe, à 160° , 1 partie de m.-bromo-azobenzine avec 5 parties d'acide sulfurique fumant. Par addition d'eau, on obtient un précipité formé de lamelles brillantes, d'un jaune d'or, ressemblant à l'acide parasulfoné de l'azobenzine; son sel de sodium est très peu soluble; il en est de même du sel potassique.

Action de l'acide nitrique sur l'azobenzine. — En traitant une dissolution acétique d'azobenzine par l'acide nitrique fumant,

on obtient un mélange de dérivés nitrés qui se séparent par le refroidissement de la liqueur. On obtient, par purification au moyen d'un mélange d'alcool et d'acétone, des aiguilles fusibles à 122-123°, constituées par une mononitro-azobenzine; sa dissolution alcoolique prend une belle couleur d'un vert-émeraude lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse. Le sulfhydrate d'ammonium la transforme d'abord en amido-azobenzine, puis en phénylène-diamine fusible à 63°.

Si, au lieu de faire agir l'acide nitrique à 100° sur l'azobenzine, on opère à 75° environ, on obtient principalement une nitro-azoxybenzine, $C^{12}H^9Az^3O^3$, qui cristallise en lamelles rouges, fusibles à 127°. La nitro-azobenzine, fusible à 122-123°, fournit avec l'acide sulfurique fumant un dérivé sulfoné; le brome la transforme en nitrobromo-azobenzine fusible à 123°.

La nitro-azobenzine ainsi que la nitro-azoxybenzine traitées par l'amalgame de sodium, se transforment en hexazo-oxybenzine $C^{24}H^{18}Az^6O$. Cette substance est soluble dans les hydrocarbures aromatiques; elle cristallise en lamelles orangées non volatiles sans décomposition. Ce corps se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré, et en violet-bleu à chaud dans l'acide fumant.

G. DE B.

Sur la diméthylaniline ortho-et parachlorée; TH. HEIDLERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 149). — On obtient l'orthochlorodiméthylaniline en chauffant en vase clos, pendant dix heures, à 145°, 1 molécule de bromhydrate d'orthochloro-aniline avec un peu plus de 2 molécules d'alcool méthylique; on dissout dans l'eau, on met la base en liberté, on épuise par l'éther, et on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 206-207°. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches, hygroscopiques. Le *ferricyanure* est blanc et insoluble dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes jaunes, brillants.

Une dissolution de diméthylaniline orthochlorée dans l'acide chlorhydrique, additionnée de nitrite de sodium, fournit un dérivé nitrosé très peu basique, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, très peu stables.

Parachlorodiméthylanilino. — On dissout 50 grammes de para-amidodiméthylaniline dans 82 grammes d'acide chlorhydrique ($D=1,17$). On ajoute 300 grammes d'eau, et, en refroidissant avec soin, une dissolution de 26 grammes de nitrite de sodium dans 60 grammes d'eau. On ajoute peu à peu la liqueur à 150 grammes

d'une dissolution bouillante à 10 0/0 de chlorure cuivreux; la réaction étant achevée, on rend le liquide alcalin avec de la soude; on distille avec la vapeur d'eau, et on purifie le produit distillé par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles aplaties, fusibles à 35°,5 et bouillant à 230-231°. Le *chlorhydrate*, très soluble, cristallise difficilement. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes d'un jaune d'or. Le nitrite de sodium transforme le chlorhydrate en *dérivé nitrosé*, qui cristallise en magnifiques aiguilles orangées, fusibles à 56°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne.

G. DE B.

Sur les produits de substitution du p.-azotoluène, les hydrazobromobenzines et les hydrazobromotoluènes; J.-V. JANOVSKI et L. ERB (*D. ch. G.*, t. 20, p. 362). — En nitrant à chaud le p.-azotoluène par l'acide nitrique fumant en dissolution acétique, on obtient des dérivés nitrés, qu'on sépare par l'alcool à 90 0/0. Le moins soluble cristallise d'abord en aiguilles fusibles à 114°; les eaux-mères renferment un dérivé dinitré, fusible à 185-187°. Une solution bouillante de p.-azotoluène, additionnée de brome, fournit des cristaux d'un rouge rubis, semblables à l'azobenzine, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps fond à 138°,5; le dérivé hydrazoïque correspondant fond à 119°. En même temps que le dérivé bromé, fusible à 138°,5, il se forme un isomère qu'on obtient en précipitant par l'eau la dissolution acétique, et qui fond à 115°.

Parabromohydrazobenzine $C^6H^5AzH.AzH.C^6H^4Br$. — Lamelles nacrées, incolores, obtenues par l'action du sulfure d'ammonium alcoolique sur la parabromo-azobenzine. Ce corps fond à 115°. Sa dissolution alcoolique, additionnée d'acide sulfurique, se transforme en sulfate de benzidine monobromée. Le parabromo-azotoluène, traité par le sulfure d'ammonium, fournit un dérivé hydrazoïque, fusible à 117°.

G. DE B.

Sur les oximes de la p.-xyloquinone; J. SUTKOWSKI (*D. ch. G.*, t. 20, p. 977). — *P.-xyloquinone-monoxime* $C^6H^2(CH^3)_2O_{(1.4)}AzOH_{(5)}$. — Ce composé s'obtient en chauffant pendant deux heures une solution alcoolique de p-xyloquinone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 168°, et se dissout dans les alcalis avec une coloration orange intense.

En opérant avec une plus grande quantité d'hydroxylamine, on obtient la *xyloquinone-dioxime* $C^6H^2(CH^3)_2(AzOH)_{(2.5)}$ fusible à 272°.

on obtient un mélange de dérivés nitrés qui se séparent par le refroidissement de la liqueur. On obtient, par purification au moyen d'un mélange d'alcool et d'acétone, des aiguilles fusibles à 122-123°, constituées par une mononitro-azobenzine; sa dissolution alcoolique prend une belle couleur d'un vert-émeraude lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse. Le sulfhydrate d'ammonium la transforme d'abord en amido-azobenzine, puis en phénylène-diamine fusible à 63°.

Si, au lieu de faire agir l'acide nitrique à 100° sur l'azobenzine, on opère à 75° environ, on obtient principalement une nitro-azoxybenzine, $C^{12}H^9Az^3O^3$, qui cristallise en lamelles rouges, fusibles à 127°. La nitro-azobenzine, fusible à 122-123°, fournit avec l'acide sulfurique fumant un dérivé sulfoné; le brome la transforme en nitrobromo-azobenzine fusible à 123°.

La nitro-azobenzine ainsi que la nitro-azoxybenzine traitées par l'amalgame de sodium, se transforment en hexazo-oxybenzine $C^{12}H^{18}Az^6O$. Cette substance est soluble dans les hydrocarbures aromatiques; elle cristallise en lamelles orangées non volatiles sans décomposition. Ce corps se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré, et en violet-bleu à chaud dans l'acide fumant.

G. DE B.

Sur la diméthylaniline ortho-et parachlorée; TH. HEIDLERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 149). — On obtient l'orthochlorodiméthylaniline en chauffant en vase clos, pendant dix heures, à 145°, 1 molécule de bromhydrate d'orthochloro-aniline avec un peu plus de 2 molécules d'alcool méthylique; on dissout dans l'eau, on met la base en liberté, on épuise par l'éther, et on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant à 206-207°. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches, hygroscopiques. Le *ferricyanure* est blanc et insoluble dans l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes jaunes, brillants.

Une dissolution de diméthylaniline orthochlorée dans l'acide chlorhydrique, additionnée de nitrite de sodium, fournit un dérivé nitrosé très peu basique, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, très peu stables.

Parachlorodiméthylanilino. — On dissout 50 grammes de para-amidodiméthylaniline dans 82 grammes d'acide chlorhydrique ($D=1,17$). On ajoute 300 grammes d'eau, et, en refroidissant avec soin, une dissolution de 26 grammes de nitrite de sodium dans 60 grammes d'eau. On ajoute peu à peu la liqueur à 150 grammes

d'une dissolution bouillante à 10 0/0 de chlorure cuivreux; la réaction étant achevée, on rend le liquide alcalin avec de la soude; on distille avec la vapeur d'eau, et on purifie le produit distillé par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi de belles aiguilles aplaties, fusibles à 35°,5 et bouillant à 230-231°. Le *chlorhydrate*, très soluble, cristallise difficilement. Le *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes d'un jaune d'or. Le nitrite de sodium transforme le chlorhydrate en *dérivé nitrosé*, qui cristallise en magnifiques aiguilles orangées, fusibles à 56°, solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne.

G. DE B.

Sur les produits de substitution du p.-azotoluène, les hydrazobromobenzines et les hydrazobromotoluènes; J.-V. JANOVSKI et L. ERB (*D. ch. G.*, t. 20, p. 362). — En nitrant à chaud le p.-azotoluène par l'acide nitrique fumant en dissolution acétique, on obtient des dérivés nitrés, qu'on sépare par l'alcool à 90 0/0. Le moins soluble cristallise d'abord en aiguilles fusibles à 114°; les eaux-mères renferment un dérivé dinitré, fusible à 185-187°. Une solution bouillante de p.-azotoluène, additionnée de brome, fournit des cristaux d'un rouge rubis, semblables à l'azobenzine, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ce corps fond à 138°,5; le dérivé hydrazoïque correspondant fond à 119°. En même temps que le dérivé bromé, fusible à 138°,5, il se forme un isomère qu'on obtient en précipitant par l'eau la dissolution acétique, et qui fond à 115°.

Parabromohydrazobenzine $C^6H^5AzH.AzH.C^6H^4Br$. — Lamelles nacrées, incolores, obtenues par l'action du sulfure d'ammonium alcoolique sur la parabromo-azobenzine. Ce corps fond à 115°. Sa dissolution alcoolique, additionnée d'acide sulfurique, se transforme en sulfate de benzidine monobromée. Le parabromo-azotoluène, traité par le sulfure d'ammonium, fournit un dérivé hydrazoïque, fusible à 117°.

G. DE B.

Sur les oximes de la p.-xyloquinone; J. SUTKOWSKI (*D. ch. G.*, t. 20, p. 977). — *P.-xyloquinone-mono-xime* $C^6H^2(CH^3)_2O_2(AzOH)_{(5)}$. — Ce composé s'obtient en chauffant pendant deux heures une solution alcoolique de p-xyloquinone avec du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 168°, et se dissout dans les alcalis avec une coloration orange intense.

En opérant avec une plus grande quantité d'hydroxylamine, on obtient la *xyloquinone-dioxime* $C^6H^2(CH^3)_2(AzOH)_{(2,5)}^2$ fusible à 272°.

insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool, et donnant avec les alcalis une coloration jaune.

Son dérivé diacétylé fond à 170° et se dissout facilement dans l'alcool et la benzine; il est insoluble dans les alcalis étendus.

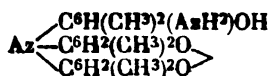
Chlorhydrate du p-amidoxylénol $C^6H^2(CH^3)_{(1.4)}^2 OH_{(2)} AzH^2_{(5)} HCl$.

— Ce produit de réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique fumant, de la xyloquinone-monoxime cristallise en aiguilles fines et, chauffé avec le chloranile en solution acétique, donne une magnifique coloration violet-bleu.

La base correspondante fond vers 242° en se décomposant.

Chlorhydrate du diamidoxylène $C^6H^2(CH^3)_{(1.4)}^2 (AzH^2_{(1.4)} HCl)^2$ Obtenu par réduction de la dioxime, il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. La base correspondante cristallise en feuillets fusibles à 142° en se décomposant.

Le p-amidoxylénol donne, par l'action du chloranile, une matière colorante analogue à celle que fournit dans les mêmes conditions l'amidothymol. (*Bull.*, t. 47, p. 718). Cette matière colorante qui doit avoir par analogie la formule de constitution

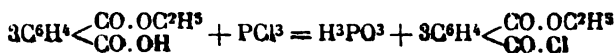


donne, par oxydation au moyen de l'acide chromique, une grande quantité de xyloquinone.

Il faut une quantité relativement très faible de chloranile (1/4 du poids de l'amidoxylénol) pour la produire, ce qui s'explique par le fait qu'il ne se forme tout d'abord que la leucobase de la matière colorante; cette leucobase est ensuite oxydée par l'oxygène de l'air, et d'autre part une bonne partie (environ 80 0/0) de l'amidoxylénol reste inattaquée.

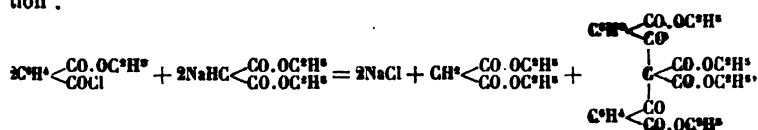
F. R.

Sur le chlorure du phtalate d'éthyle et sa réaction avec le malonate d'éthyle-sodium; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1010). — L'auteur a cherché à préparer le chlorure du phtalate d'éthyle, $C^6H^4 \begin{smallmatrix} COOC^2H^5 \\ COCl \end{smallmatrix}$, par l'action du pentachlorure de phosphore sur le phtalate d'éthyle-sodium sans obtenir un bon résultat; la réaction se passe mieux lorsqu'on fait agir le trichlorure de phosphore sur le phtalate acide d'éthyle en solution dans la benzine, d'après l'équation :



On obtient une huile très riche en chlore mais dans laquelle il se dépose peu à peu des cristaux d'anhydride phthalique; cette huile se décompose sous l'influence de la chaleur en chlorure d'éthyle et anhydride phthalique, et il n'a pas été possible de la purifier pour pouvoir la soumettre à l'analyse. Par contre, en faisant agir sur le produit brut de la réaction le malonate d'éthyle-sodium, il se dépose du sel marin et on obtient une huile brunâtre qui, additionnée d'une solution alcoolique de potasse, laisse déposer un sel cristallisé; en lavant ce dernier avec de l'alcool et additionnant sa solution aqueuse d'acide sulfurique, il se précipite un acide difficilement soluble, qu'on a pu faire cristalliser dans l'éther et analyser; il correspond à la formule $C^{21}H^{16}O^{10}$ et fond au-dessus de 180° en se décomposant en acide carbonique et en un nouvel acide solide.

Le produit huileux, obtenu par l'action du malonate d'éthyle-sodium sur le chlorure de phthalate d'éthyle, se forme d'après l'équation :



et doit être l'éther d'un acide tétrabasique.

Il donne par l'action de la potasse alcoolique un sel tribasique



dont l'acide est $C^{21}H^{16}O^{10}$ ou $C^{19}H^8(C^2H^5)^3H^3O^{10}$.

F. R.

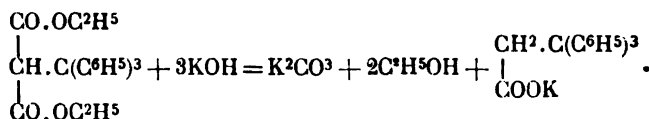
Sur l'anhydride phénylsulfonique; ABRAHALL (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 692). — Huebner a décrit (*Bull.*, t. 41, p. 43) quelques dérivés de l'acide phénylsulfonique, mais il n'a pu obtenir l'anhydride de cet acide en faisant agir le chlorure phénylsulfonique sur le phénylsulfonate d'argent. L'auteur l'a préparé en modifiant la méthode employée par Huebner. Le chlorure soigneusement desséché est mélangé avec un excès du sel d'argent également sec, et le mélange chauffé à $160-180^\circ$, pendant vingt heures.

Le produit brun obtenu, épuisé par le chloroforme, cède à cet agent l'anhydride phénylsulfonique. Après distillation du chloroforme on l'obtient sous forme de cristaux prismatiques, qui sont purifiés par recristallisation et dessiccation sur une plaque de porcelaine. Il est extrêmement déliquescent, fond à 54° et ne distille pas sans décomposition. Il se combine immédiatement à l'eau et lentement à l'éther. Avec le phénol, il donne un produit sur lequel l'auteur se propose de revenir.

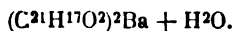
J. S.

Sur le triphénylcarbinemalonate d'éthyle et l'acide β -triphénylpropionique ; G.-G. HENDERSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1014). — Lorsqu'on ajoute, par petites portions, du malonate de sodium-éthyle à une solution de bromure de triphénylcarbine dans l'éther, il se forme le *triphénylcarbinemalonate d'éthyle* $C^{26}H^{26}O^4CH(C^{10}H^{15})(CO.OC^2H^5)^2$, qui cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles fines, fusibles à $133^{\circ},5$.

En faisant bouillir cet éther pendant deux ou trois heures avec une solution alcoolique de potasse, on le saponifie complètement et l'on obtient l'acide β -*triphénylpropionique* $C^{21}H^{18}O^2$, lequel se dépose de sa solution bouillante dans l'alcool en cristaux fusibles à 177° . Cet acide, peu soluble dans l'eau, plus facilement soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther, se forme d'après l'équation suivante :



Son *sel de sodium* cristallise avec une molécule d'eau $C^{21}H^{17}NaO^2 + H^2O$, de même que son *sel de baryum*



Le *sel d'argent* est complètement insoluble dans l'eau et cristallise en aiguilles microscopiques lorsqu'on précipite la solution du sel de sodium par le nitrate d'argent. F. R.

Sur la réduction de l'acide diphenylhydrazine-dioxytartrique ; J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 244). — Par la réduction successive des deux groupes hydrazinés de l'acide

diphenylhydrazine-dioxytartrique $\begin{array}{c} COOH-C=Az^2H.C^6H^5 \\ | \\ COOH-C=Az^2H.C^6H^5 \end{array}$, on obtient les deux corps suivants :



L'auteur a étudié ces deux corps ; le second surtout, l'acide diamidosuccinique, présente de l'intérêt, car il a été l'objet d'assertions contradictoires de la part de Claus et Helpenstein (t. 36, p. 566), et de Lehrfeld (t. 37, p. 123). L'auteur est arrivé au même résultat que ce dernier.

Anhydride phénylhydrazine-amido-oxalacétique. — On dissout l'acide diphénylhydrazine-dioxytartrique dans la potasse ; la liqueur, de couleur orangée intense, est agitée jusqu'à décoloration avec de l'amalgame de sodium. Il se sépare de l'aniline. On verse le tout dans un volume décuple d'acide sulfurique étendu, mélangé d'acide sulfureux ; il se forme un précipité blanc qu'on lave rapidement à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther. Ce corps se colore rapidement à l'air ; sa solution dans la potasse devient d'un rouge violacé intense. Il répond à la formule $C^{10}H^{11}Az^3O^4$ de l'acide *phénylhydrazine-amido-oxalacétique*.

Lorsqu'on l'arrose d'acide sulfurique concentré, il se colore en vert, et se dissout lorsqu'on chauffe au bain-marie, en donnant une liqueur blanchâtre. Si l'on verse le tout dans l'acide sulfureux étendu et qu'on neutralise, on obtient un précipité de lamelles blanches qui se colorent légèrement en brun lorsqu'on les lave à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther pour les purifier. Ce corps répond à la formule $C^{10}H^9Az^3O^3$ de l'anhydride phénylhydrazine-amido-oxalacétique ; il est insoluble dans l'eau et l'éther bouillants, très peu soluble dans l'alcool bouillant, la benzine, l'acide acétique, l'acétone, plus soluble dans le chloroforme et l'acide chlorhydrique concentré et chaud. L'acide sulfurique concentré, les alcalis et les carbonates alcalins, l'ammoniaque, le dissolvent facilement ; ses solutions deviennent rouges ou violettes à la lumière. Il réduit à chaud la liqueur de Fehling, et à froid les sels de mercure.

Acide diamidosuccinique. — On dissout 70 grammes d'acide phénylhydrazinedioxytartrique dans 1 litre d'eau et 17^{gr},5 de soude caustique, et on ajoute par petites portions, en agitant constamment, 1,600 grammes d'amalgame de sodium à 2,5 0/0. On refroidit à 4°, et chaque fois qu'on ajoute 100 grammes d'amalgame, on neutralise par l'acide chlorhydrique. On termine en ajoutant encore 200 grammes d'amalgame. On obtient un liquide incolore troublé par de l'aniline qu'on enlève au moyen de l'éther ; on neutralise par l'acide chlorhydrique et on abandonne au froid. L'acide amidé se sépare à l'état de petits cristaux blancs ; les eaux-mères, séparées par filtration au bout de vingt-quatre heures, donnent de nouveaux cristaux lorsque, par épuisement à l'éther, on les a débarrassées de petites quantités de résine. L'acide obtenu est lavé à l'eau chaude, à l'alcool et à l'éther ; on le purifie en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique à 25 0/0, étendant d'eau et précipitant par l'ammoniaque.

Ce corps, insoluble dans les dissolvants usuels, est soluble dans

les acides minéraux, les alcalis, les carbonates alcalins, l'eau de baryte; il se décompose en fondant vers 250°.

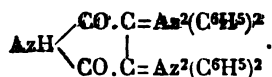
Ses sels sont très instables. L'acide azoteux agit sur cet acide en donnant lieu à une réaction tumultueuse. A. W.

Sur les produits de condensation des hydrazines secondaires avec l'acide dioxytartrique; J.-H. MEGLER et M. LÖCHER (D. ch. G., t. 30, p. 341). — L'acide dioxytartrique réagit sur le chlorhydrate de diphénylhydrazine, en donnant d'abord un produit moncondensé, très peu stable, qui n'a pu être isolé à l'état de pureté. C'est une poudre cristalline jaunâtre, se colorant rapidement en bleu à l'air. En revanche, il est facile d'obtenir le produit dicondensé, en chauffant au bain-marie 10 grammes de dioxytartrate de sodium avec 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, 20 grammes de chlorhydrate de diphénylhydrazine et 500 centimètres cubes d'eau; il se sépare de petites aiguilles qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Cette substance cristallise en prismes jaunes, fusibles à 177° en se décomposant. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau. Par fusion avec la résorcine, l'acide fournit une matière colorante rouge, virant au bleu par addition de soude caustique. Dans les mêmes circonstances, l'hydroquinone donne un produit vert, le pyrogallol une matière bleue soluble en bleu-violet dans l'alcool.

Le brome fournit avec l'acide dicondensé un dérivé bromé qui cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes.

L'anhydride acétique transforme l'acide en anhydride correspondant $O \begin{cases} CO-C = Az^2(C^6H^5)^2 \\ | \\ CO-C = Az^2(C^6H^5)^2 \end{cases}$ qui cristallise dans l'anhydride acétique en magnifiques prismes d'un rouge rubis, à reflets verts; ce corps commence à brunir à 190° et fond à 222°.

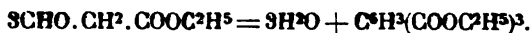
L'anhydride en dissolution dans le chloroforme, traité par le gaz ammoniac, fournit des cristaux rhombiques incolores, fusibles à 191-192°, qui possèdent probablement la formule de structure suivante :



Ce produit, distillé avec la poudre de zinc, donne des vapeurs possédant les réactions du pyrrol. G. M. B.

Synthèse de l'éther trimésique; A. PIUTER (D. ch. G., t. 30, p. 537). — L'auteur a essayé de préparer le for-

mylacétate d'éthyle en faisant agir l'acide formique sur le produit de l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle. Il est probable que ce corps est en effet le premier produit de la réaction, mais il ne peut être isolé, car il se polymérise avec élimination de 3 molécules d'eau en donnant le *trimésate d'éthyle* $C^6H^3(COOC^2H^5)^3$ _(1.2.3)



On obtient plus facilement ce produit par l'action du sodium sur un mélange d'éther acétique et d'éther formique à quantités équimoléculaires. Il se produit une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et d'oxyde de carbone; il est nécessaire de refroidir le mélange; lorsque la totalité du sodium a été introduite, on chauffe au bain-marie et on ajoute à chaud de l'acide acétique en quantité suffisante pour dissoudre le précipité formé en premier lieu. On évapore au bain-marie les éthers volatils non entrés en réaction et on ajoute à chaud de l'eau jusqu'à trouble persistant. Par le refroidissement, il se dépose de longues aiguilles prismatiques, brillantes, fusibles à 133° après cristallisation dans l'alcool étendu. L'éther trimésique est saponifié par la potasse. Le résidu sec fournit de la benzine par la distillation sèche.

En faisant agir le sodium sur un mélange de formiate de méthyle et d'acétate d'éthyle, ou de formiate d'éthyle et d'acétate de méthyle, on obtient toujours un corps fusible à 105-110°, qui est constitué par un mélange de trimésate d'éthyle et de trimésate de méthyle fusible à 143°, $C^6H^3(COOCH^3)^3$. Ce mélange, traité par l'alcool, n'a pu être scindé en ses composants.

100 grammes de formiate de méthyle fournissent ainsi environ 7 grammes de trimésate d'éthyle. G. DE B.

Action de l'acide azotique sur la benzamide et sur ses dérivés méthyliques et éthyliques; P. van ROMBURGH (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 4, p. 384). — La benzamide et ses dérivés se comportent vis-à-vis de l'acide azotique d'une façon toute différente de celle de l'amide benzinesulfonique (t. 44, p. 483), la substitution ne se faisant que dans le noyau aromatique.

Benzodiméthylamide $C^6H^5COAz(CH^3)^2$. — L'attaque se fait difficilement; il faut employer un grand excès d'acide azotique absolu. Le corps $C^6H^4(AzO^2)COAz(CH^3)^2$ fond à 60°. Le chlorure de picryle en solution alcoolique le transforme en diméthylpicramide fondant à 138°.

Benzodiéthylamide $C^6H^5COAz(C^2H^5)^2$. — Liquide jaune, dense ($D=1,019$), bouillant à $280-281^\circ$. Sa nitration se fait également dans le noyau.

Benzométhylamide $C^6H^5COAzHCH^3$. — Ce corps, obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la méthylamine en solution aqueuse, fond à 78° . Il est soluble dans les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole. Traité par l'acide azotique absolu (l'acide de densité 1,5 même bouillant n'agit pas), il donne un dérivé nitré fondant à 170° .

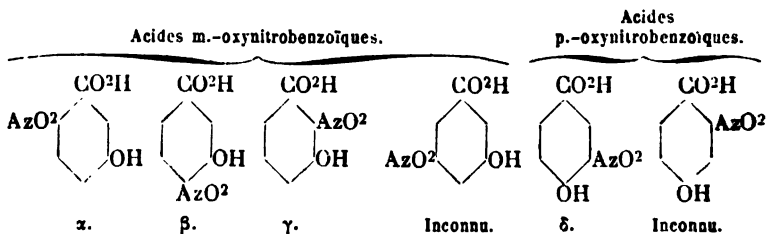
Benzéthylamine $C^6H^5COAzHC^2H^5$. — Ce corps, fusible à $68-69^\circ$, se prépare d'une manière analogue au précédent. L'acide azotique n'a pas fourni de corps bien défini.

Benzamide $C^6H^5COAzH^2$. — Ce composé réagit avec l'acide azotique comme les amides de la série grasse étudiées par M. Franchimont. Il se dégage du protoxyde d'azote et on obtient un acide nitrobenzoïque.

P. A.

Contribution à l'étude des acides méta- et para-oxynitrobenzoïque; P. GRIESS (D. ch. G., t. 30, p. 403).

— Par l'action de l'acide azotique sur l'acide m.-oxybenzoïque et sur l'acide p.-oxybenzoïque, Gerland en 1854 et Barth en 1866 ont obtenu des acides oxynitrobenzoïques dont la constitution est peu connue. L'auteur a décrit par contre des acides α -, β -, γ - et δ -oxynitrobenzoïques, obtenus par le remplacement d'un groupe amidogène par l'oxyhydride dans les acides amidés correspondants et dont la constitution est bien établie. C'est ce que montrent les schémas suivants :



En nitrant l'acide m.-oxybenzoïque, l'auteur a obtenu trois acides m.-oxynitrés différents, les acides β et γ , et un troisième, 1.3.5, qu'il désigne par la lettre ζ .

On dissout 40 grammes d'acide m.-oxybenzoïque dans une petite quantité d'eau bouillante et on fait bouillir doucement pendant un quart d'heure avec 100 centimètres cubes d'acide azotique de

densité 1,045. Par refroidissement, la majeure partie de l'acide β -oxynitrobenzoïque se dépose sous la forme de lamelles jaunes, qu'on sépare par filtration. On concentre fortement au bain-marie la liqueur filtrée; le résidu sirupeux, en se refroidissant, se prend peu à peu en une masse cristalline qu'on traite par l'eau froide; une nouvelle quantité d'acide β reste non dissoute. La liqueur filtrée est saturée à l'ébullition par le carbonate de baryum, puis concentrée fortement; l'alcool y détermine la précipitation d'une petite quantité de sel de baryum de l'acide β . Le liquide alcoolique est évaporé à sec, le résidu est dissous dans une petite quantité d'eau bouillante; la solution, abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures, laisse déposer le sel de baryum de l'acide ζ , celui de l'acide γ restant en solution. On les purifie par plusieurs cristallisations, et on met les acides en liberté par l'acide sulfurique.

Acide β -oxynitrobenzoïque. — Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante et traitement au noir animal, il se présente sous la forme de lamelles jaunes, fusibles à 230°, très peu

solubles dans l'eau froide. Son sel de baryum, $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow COO \\ \searrow OBa \\ \swarrow AzO^2 \end{matrix} + H^2O$,

cristallise en lamelles orangées ou en aiguilles rouges. Cet acide a probablement déjà été obtenu par Gerland; l'auteur l'a déjà obtenu antérieurement en traitant l'acide diazo-amidobenzoïque par l'acide azoteux, et en partant de l'acide β -amidonitrobenzoïque.

Acide γ -oxynitrobenzoïque. — Cet acide, déjà obtenu au moyen de l'acide γ -amidonitrobenzoïque, cristallise en lamelles jaune clair, assez solubles dans l'eau froide, fusibles à 178°, renfermant une molécule d'eau, douées d'une saveur sucrée remarquable. Son sel de baryum renferme $1,5H^2O$.

Acide ζ -oxynitrobenzoïque. — Il cristallise confusément en lamelles à 4 ou 6 pans, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, douées d'un goût acide et astringent, fusibles à 167°.

Son sel de baryum, $\left(C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow COO \\ \searrow OH \\ \swarrow AzO^2 \end{matrix} \right)^2 Ba + 6H^2O$, cristallise en pris-

mes jaunâtres, très solubles dans l'eau froide.

Acide nitro-p.-oxybenzoïque de Barth. — Cet acide, préparé par Barth en traitant l'acide p.-oxybenzoïque par l'acide azotique de densité 1,46, fond à 185°, et est identique avec l'acide préparé par l'auteur en faisant agir la potasse sur l'acide p.-amidonitrobenzoïque (amidonitrodracylique), $C^6H^3.COOH_{(1)}.AzO^2_{(3)}.AzH^2_{(4)}$. Il a donc la formule de constitution $C^6H^3.COOH_{(1)}.AzO^2_{(3)}.OH_{(4)}$. Son sel de

baryum, $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{COOBa} \\ \text{AzO}^2 \\ \searrow \text{O} \end{array} + \text{H}^2\text{O}$, cristallise en aiguilles rouge foncé, très peu solubles dans l'eau, même bouillante. A. FB.

Sur quelques dérivés de l'acide ortho-amidophénylvalérianique; L. DIEHL et A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 377). — *Acide ortho-amidocinnaménylpropionique* $\text{AzH}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH=CH-CH}^2\text{-CH}^2\text{-CO}^2\text{H}$. — On obtient facilement ce corps en dissolvant l'acide ortho-amidocinnaménylacrylique (t. 48, p. 401) dans cinquante fois son poids d'eau alcalinisée, et ajoutant peu à peu de l'amalgame de sodium à 5 0/0. On a soin que la solution reste presque neutre en ajoutant de l'acide sulfurique; la réduction est terminée au bout de trois à quatre jours. On acidifie par l'acide sulfurique et on filtre; on sursature par l'ammoniaque, on évapore à sec, et on épuise le résidu par l'alcool absolu. On ajoute de l'eau à la solution alcoolique, on chasse l'alcool au bain-marie, et par refroidissement on obtient l'acide $\text{C}^{11}\text{H}^{12}\text{AzO}^2 + \text{H}^2\text{O}$, fusible à 59°.

Ce corps est soluble dans les dissolvants usuels; sa solution éthérée est douée d'une fluorescence verte. Il donne des sels avec les acides et avec les bases; avec les acides minéraux on obtient des sels incolores; avec les bases, des sels jaunes.

Acide ortho-amido-endodibromophényl-γ-δ-dibromovalérianique $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2 \begin{array}{l} \swarrow \text{AzH}^2 \\ \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COOH} \end{array}$. — Ce corps se prépare en additionnant une solution acétique refroidie d'acide ortho-amidocinnaménylpropionique d'une solution acétique de brome jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus décolorée. On verse le tout dans de l'eau froide renfermant de l'acide sulfureux. Le corps tétrabromé se sépare à l'état solide; on le purifie par lavage à l'eau, et par cristallisation dans le chloroforme; on a ainsi de petites aiguilles microscopiques, qui fondent en se décomposant à 167°.

Ce corps est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, moins soluble dans le chloroforme, insoluble dans le sulfure de carbone, l'eau et les acides minéraux étendus. Il se dissout bien dans les alcalis et les carbonates alcalins. Sa dissolution dans un excès de carbonate de sodium se trouble par le chauffage, par suite de la séparation d'une huile qui se redissout par le refroidissement; il y a probablement là formation d'une lactone. Deux des atomes de brome de cet acide sont substitués dans le noyau ben-

zinique; c'est ce qu'est destiné à exprimer le préfixe *endo*, et ce que prouvent les faits suivants.

Acide ortho-amido-endodibromophénylvalériannique



On dissout l'acide tétrabromé dans 5 parties d'alcool et 2 parties d'acide chlorhydrique concentré, et on chauffe pendant un quart d'heure avec du zinc granulé. En versant le tout dans l'eau on obtient une huile qu'on épuise par l'éther. On lave la solution étherée à l'eau, on distille l'éther, on dissout le résidu au bain-marie dans de la soude à 10 0/0, et par refroidissement on obtient de fines aiguilles incolores d'un sel de sodium, qu'on sépare par filtration sur de l'amiant. On le redissout dans l'eau et, par addition d'acide chlorhydrique, on précipite l'acide ortho-amidodibromophénylvalériannique à l'état cristallin. Il se dépose de sa solution alcoolique, après traitement au noir animal, sous la forme de longues aiguilles incolores, fusibles à 96°, contenant une molécule d'eau qu'elles perdent peu à peu dans l'air sec à 70°, ou subitement à 102°. Ce corps se décompose à 223°. Il est très soluble dans les dissolvants usuels, peu soluble dans l'eau bouillante; ses sels alcalins sont très solubles. Il se distingue de l'acide ortho-amidohydrocinnamique en ce qu'il est très stable et résiste à l'ébullition avec les acides, tandis que l'acide ortho-amidohydrocinnamique est décomposé à la température ordinaire en donnant de l'hydrocarbostyryle.

Aucun agent de déshydratation n'a permis aux auteurs d'obtenir l'anhydride interne de cet acide.

Chlorhydrate de l'ortho-amido-endodibromophénylvalérianate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^2\text{-}$ $\begin{matrix} \text{AzH}^2\text{.HCl} \\ \text{CH}^2\text{.CH}^2\text{.CH}^2\text{.CH}^2\text{.COOC}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ — Ce corps se

dépose à l'état de fines aiguilles blanches, fusibles à 135-136° avec perte d'acide chlorhydrique, lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution chaude d'acide ortho-amidodibromophénylvalériannique dans cinq fois son poids d'alcool absolu.

L'éther libre est une huile jaune, épaisse, qu'on peut distiller sans décomposition lorsqu'on la chauffe avec précaution.

Acide acétylortho-amido-endodibromophénylvalériannique

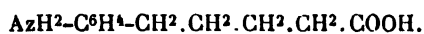


On chauffe pendant deux heures une solution de l'acide amidé dans l'anhydride acétique, ou on abandonne cette solution à elle-

même pendant un à deux jours. On chasse au bain-marie l'excès d'anhydride acétique, on dissout le résidu dans le carbonate de sodium et on précipite le nouvel acide par l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool à 80 0/0 en groupes de fines aiguilles blanches, fusibles à 205-206°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'acide acétique, se décomposant au-dessus de 250°.

Acétylortho-amido-endodibromophénylvalérianate d'éthyle. — Au lieu de dissoudre dans le carbonate de sodium le résidu dont il est question dans la préparation du corps précédent, on le chauffe avec de l'alcool jusqu'à ce qu'il ait perdu son aspect résineux. On a alors un mélange de l'acide et de son éther; on le dissout dans l'alcool, on traite au noir animal, on ajoute de l'eau et un excès d'ammoniaque, qui dissout l'acide. L'éther, séparé par filtration, cristallise dans l'alcool en groupes étoilés, fusibles à 139°. Il est soluble dans les dissolvants usuels, sauf la ligroïne et l'eau; on peut le distiller par petites portions, mais si l'on ne chauffe pas avec précaution, il se décompose en donnant de l'acide bromhydrique et une base quinoléique.

Acide ortho-amidophénylvalérianique



On obtient ce corps en chauffant pendant une à deux heures l'acide o.-amido-endodibromophénylvalérianique ou son sel de sodium avec de l'amalgame de sodium à 4 0/0. On acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool par ébullition, on ajoute un léger excès d'ammoniaque, et on évapore en rajoutant de temps en temps de l'eau; le sel d'ammonium se décompose et l'acide libre se sépare à l'état d'huile ou de groupes d'aiguilles rayonnées, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau légèrement alcoolisée, après traitement au noir animal.

Ce corps fond à 60-62°; il se distingue du produit de substitution dibromé en ce qu'il n'est pas séparé, par les acides, des solutions aqueuses de ses sels alcalins.

A. FB.

Sur l'ortho-isopropylphénol; M. FILETI (*Gaz. chim. ital.*, t. 16, p. 113). — L'ortho-isopropylphénol a été préparé en partant de l'amidocumène, obtenu par la distillation de l'amidocuminate de baryum, avec de l'hydrate de baryum. Cette amine, traitée par l'acide nitreux et par l'eau, fournit le phénol correspondant. Ce corps, convenablement purifié, se présente sous la forme d'un liquide incolore, réfringent, bouillant à 212-212°,5 (corr.) sous

la pression de 732^{mm},5. Sa densité à 0° est 1,01243. Il se solidifie à une basse température et fond à 15-16°; quelquefois, il se refuse absolument à cristalliser.

Acétylisopropylphénol $C^6H^4(C^3H^7)(OCOCH^3)$. — On obtient ce corps en chauffant poids égaux du phénol et de chlorure d'acétyle. C'est un liquide incolore, réfringent, bouillant à 228°⁷, sous la pression de 761^{mm},8. La potasse bouillante le saponifie.

Méthylisopropylphénol $C^6H^4(C^3H^7)(OCH^3)$. — On chauffe pendant quelques heures au réfrigérant à reflux des quantités équivalentes de phénol, de potasse en solution dans l'alcool méthylique et d'iodure de méthyle en excès. On obtient un liquide incolore, bouillant à 198-199°, sous la pression de 751 millimètres.

Ethylisopropylphénol $C^6H^4(C^3H^7)(OC^2H^5)$. — Liquide incolore, bouillant à 208-209°. Sa densité à 0° est 0,94438.

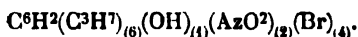
Ortho-isopropylphénol monobromé $C^6H^3(C^3H^7)_{(6)}(OH)_{(1)}(Br)_{(3)}$. — On dissout 10 grammes d'ortho-isopropylphénol parfaitement pur dans 30 grammes d'acide acétique cristallisable; on refroidit à 0° et on ajoute goutte à goutte 12 grammes de brome en solution dans 24 grammes d'acide acétique; on précipite par l'eau, on décante et on entraîne la couche huileuse par un courant de vapeur d'eau. Le produit obtenu se solidifie en aiguilles incolores, fusibles à 47-49°. Il bout vers 250° en se décomposant en partie. L'acide nitrique le transforme en dérivé bromonitré, fusible à 33°. Son éther méthylique est un liquide doué d'une odeur agréable, plus lourd que l'eau, bouillant à 250,4-251°,4 sous la pression de 740 millimètres.

Ortho-isopropylphénol dibromé $C^6H^3(C^3H^7)_{(6)}(OH)_{(1)}(Br)_{(2)}(Br)_{(1)}$. — On chauffe légèrement les quantités calculées de brome et de phénol en dissolution acétique. On précipite par l'eau et on entraîne le corps formé par un courant de vapeur d'eau. Le phénol dibromé constitue un liquide plus lourd que l'eau, ne se solidifiant pas à -30° et se décomposant par la distillation sèche. L'acide nitrique en élimine 1 at. de brome et on obtient le bromonitro-isopropylphénol, fusible à 87-88°. L'éther méthylique du dérivé dibromé forme un liquide visqueux, plus lourd que l'eau, bouillant sans décomposition à la température de 278-280°.

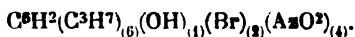
Nitroso-ortho-isopropylphénol $C^6H^3(C^3H^7)_{(6)}(OH)_{(1)}(AzO)_{(1)}$. — C'est un corps blanc, très instable, que l'on obtient en faisant agir le nitrite de sodium sur le phénol. Oxydé par le ferricyanure de potassium en solution alcaline, il donne le paranitro-ortho-isopropylphénol, fusible à 86°.

Dérivés nitrés de l'ortho-isopropylphénol

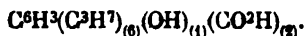
On mélange des dissolutions acétiques de phénol et d'une molécule d'acide nitrique; il faut effectuer le mélange à des températures voisines de 0°; on précipite par l'eau et on fait passer un courant de vapeur d'eau à travers le liquide. Il passe un corps huileux, qui n'a pu être obtenu à l'état de pureté, et qui est probablement le dérivé orthonitré; par le refroidissement de la solution aqueuse, il se dépose des cristaux de paranitrophénol, fusibles à 86° et qui ne se volatilisent pas avec la vapeur d'eau. Le dérivé paranitré, traité par le brome, se transforme en dérivé bromonitré, fusible à 87-88°.

Parabromo-orthonitro-ortho-isopropylphénol

On dissout le propylphénol bromé dans 10 molécules d'acide acétique cristallisable et on ajoute ce liquide à une dissolution d'une molécule d'acide nitrique dans 10 molécules d'acide acétique en refroidissant; on précipite par l'eau; il se forme une huile qui ne tarde pas à se solidifier; on purifie le produit par cristallisation dans l'acide acétique étendu. On obtient ainsi de fines aiguilles d'un jaune vif, fusibles à 33°, solubles dans les dissolvants usuels.

Orthobromoparanitro-ortho-isopropylphénol

On obtient ce corps par nitration du dibromoortho-isopropylphénol ou en bromant, en solution acétique étendue, le nitro-isopropylphénol, fusible à 86°. Par cristallisation dans l'alcool étendu, on obtient des lamelles blanches, nacréées, fusibles à 87-88°, volatiles avec la vapeur d'eau.

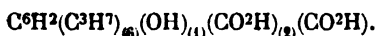
Acide ortho-isopropylphénol-monocarbonique

On chauffe pendant huit heures à 150° de l'ortho-isopropylphénol dans un courant de gaz carbonique humide, en présence de sodium; on traite par l'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, on fait digérer le précipité avec du carbonate d'ammonium; le liquide, traité par l'éther, lui abandonne le phénol non entré en réaction; le liquide alcalin est précipité par l'acide chlorhydrique et le précipité traité par le chloroforme, qui dissout l'acide monocarboné et laisse l'acide dicarboné qui a pris naissance en petite

quantité dans la réaction. On évapore la dissolution chloroformique et on fait cristalliser le résidu dans l'eau bouillante. On obtient en définitive de longues aiguilles incolores, fusibles à 71-72° qui se colorent en violet à la lumière. Ce corps distille sans décomposition ; il est entraîné par un courant de vapeur d'eau. Le chlorure ferrique colore ses solutions en violet-bleu intense. Le *sel barytique* est amorphe et très soluble dans l'eau. Le *sel de plomb* fond sous l'eau bouillante.

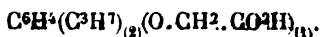
Le *sel d'argent* cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques, blanches, facilement altérables à la lumière.

Acide ortho-isopropylphénol-dicarbonique



On l'obtient à l'état de pureté par cristallisation dans l'acide acétique étendu. Il forme des aiguilles ou des lamelles incolores, fusibles à 295° en noircissant ; le perchlorure de fer le colore en rouge-cerise. Il est insoluble dans la benzine, le chloroforme et l'éther de pétrole, soluble dans l'alcool, l'acide acétique et l'éther.

Acide ortho-isopropylphénolglycolique



— On chauffe au bain-marie 12 grammes d'ortho-isopropylphénol avec 20 grammes d'acide monochloracétique et on ajoute petit à petit 50 grammes de lessive de soude de densité 1,53. On étend d'eau, on précipite par l'acide chlorhydrique, on fait digérer le précipité avec du carbonate d'ammonium et on traite par l'éther, qui enlève le phénol non entré en réaction ; la liqueur alcaline est additionnée d'acide chlorhydrique et le précipité purifié par cristallisation dans l'eau bouillante. Il forme de longues aiguilles soyeuses, fusibles à 130-131°. Son *sel de baryum* est très soluble dans l'eau ; il a été obtenu sous la forme de croûtes cristallines, formées de lamelles microscopiques. Le *sel d'argent* cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles brillantes. Le *sel de plomb* est amorphe et blanc, le *sel de cuivre* est vert-clair ; ces deux sels sont insolubles dans l'eau.

Ethers phosphoriques de l'ortho-isopropylphénol. — En faisant agir 4 molécules d'isopropylphénol sur une molécule de pentabromure de phosphore, la réaction commence à froid ; on chauffe et on distille avec la vapeur d'eau, pour entraîner le bromocumène ; le résidu est lavé à la potasse, épuisé par l'éther et distillé dans le vide.

L'éther phosphorique neutre, $\text{PO}(\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7)_3$ constitue un

liquide visqueux, légèrement jaunâtre, ne se solidifiant pas par le refroidissement. Sous la pression de 28 centimètres de mercure, il bout sans altération à 375-380°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Ether phosphorique monoacide $\text{PO}(\text{OH})(\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7)^2$. — On obtient ce corps à l'état de sel barytique, en faisant bouillir pendant une demi-heure l'éther phosphorique neutre avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potassium; on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et on distille dans un courant de vapeur d'eau; il se régénère de l'isopropylphénol qui distille; le résidu résineux est dissous dans la potasse étendue; la solution est soumise à l'ébullition, filtrée et additionnée de chlorure de baryum; par concentration et refroidissement le sel de baryum se dépose sous la forme d'une masse cristalline blanche, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau. Cette substance a pour formule $[\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^4.\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{O}]\text{Ba} + 6\text{H}^2\text{O}$; elle cristallise en fines aiguilles, très solubles dans l'eau, qui perdent leur eau de cristallisation lorsqu'on les chauffe au-dessus de 120°.

Orthobromocumène $\text{C}^6\text{H}^4(\text{C}^3\text{H}^7)_{(1)}(\text{Br})_{(3)}$. — Le bromocumène, dont on a indiqué plus haut le mode de formation, bout à 205-207° sous la pression de 740,6 millimètres. C'est un liquide incolore, plus lourd que l'eau.

G. DE B.

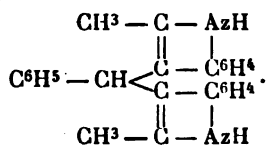
Sur les rose-indols; E. FISCHER et Ph. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 815). — Les auteurs nomment *rose-indols* les matières colorantes obtenues par la condensation du chlorure de benzoyle avec le méthylkétol et ses homologues. Si dans ces réaction on remplace le chlorure de benzoyle par l'aldéhyde benzoïque, on obtient les leucobases de ces matières colorantes, dans lesquelles on peut aisément les transformer par oxydation.

Diméthylroso-indol $\text{C}^{25}\text{H}^{20}\text{Az}^2$. — On chauffe au bain-marie parties égales de chlorure de benzoyle et de méthylkétol, en présence de chlorure de zinc. Au bout de quelque temps, il se manifeste une réaction énergique; la masse devient épaisse et prend l'aspect d'une *cuite* de fuchsine. On fait bouillir avec l'eau pour détruire le chlorure de benzoyle et on épuise à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Par le refroidissement, le chlorhydrate de diméthylroso-indol se sépare en cristaux à éclat cantharidé. L'eau-mère précipite par le sel. Par addition d'un alcali au chlorhydrate, on obtient la base libre, qui, purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, se dépose en prismes orangés. Précipitée à froid, elle

est jaune et amorphe; elle devient rouge et cristalline par l'action de la chaleur. Le roso-indol fond à 270°, il forme avec les acides des sels stables qui sont des matières colorantes d'un beau rouge. Le chlorhydrate, peu soluble dans l'eau, a pour formule $C^{25}H^{30}Az^2.HCl$. Une dissolution alcoolique de roso-indol est colorée en rouge par un alcali; la coloration disparaît en ajoutant de l'eau. Le roso-indol paraît donc former avec les alcalis des combinaisons très peu stables, que l'eau suffit à décomposer. Le zinc et l'ammoniaque en solution alcoolique les décolorent et fournissent la leucobase, qui cristallise en lamelles fusibles à 247-248°. En revanche, en chauffant une dissolution acétique de la leucobase avec du chlorure ferrique, il se forme du chlorhydrate de roso-indol.

Benzoylméthylkétol $C^6H^5CO.C^9H^8Az$. — Ce corps est un produit secondaire qu'on obtient dans la préparation du roso-indol. Il est insoluble dans l'eau, ce qui permet de le séparer avec facilité de la matière colorante. Il cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles brillantes, incolores, fusibles à 82°.

L'auteur attribue à la leucobase du diméthylroso-indol la formule de structure suivante

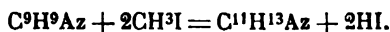


Le roso-indol est un anhydride du carbinol $C^6H^5 - C(OH)(C^9H^8Az)^2$ et a probablement pour formule $C^6H^5 - C \begin{array}{l} \nearrow C^9H^8Az \\ \searrow C^9H^8Az \end{array}$, qui ressort

des nombreuses analogies que le roso-indol présente avec la rosaniline.

G. DE B.

Sur la méthylation des indols; E. FISCHER et A. STECHE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 818). — En chauffant en vase clos au bain-marie pendant 15 heures, 1 partie de méthylkétol avec 2,5 parties d'iodure de méthyle, il se forme très nettement une base qui a pour formule $C^{11}H^{13}Az$:



Cette substance n'est pas un dérivé de l'indol, mais doit être envisagée comme une diméthylldihydroquinoléine, un des groupes méthyle étant relié à l'azote, l'autre rattaché au noyau.

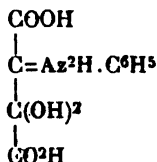
Cette base est liquide; elle bout à 243-244° sous la pression de

746 millimètres et se colore en rose à l'air. Ses sels cristallisent avec facilité; le *picrate* est en belles lamelles d'un jaune d'or.

L'iodure de méthyle agit d'une manière analogue sur le diméthylindol Pr.2.3; on obtient une base qui a pour formule $C^{12}H^{15}Az$, bouillant à 244° . Avec le diméthyl- β -naphthindol on obtient une base $C^{15}H^{15}Az$ (monométhylidihydronaphtoquinoléine) qui cristallise dans l'alcool, étendu en lamelles incolores, fusibles à 115° , aisément solubles dans les acides minéraux, que l'acide nitreux transforme en nitrosamine. L'iodhydrate est peu soluble dans l'eau, même à l'ébullition; il cristallise en aiguilles jaunâtres. L'iodure d'éthyle agit sur les méthylindols comme l'iodure méthylque. G. DE B.

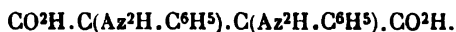
Sur les tartrazines, nouvelle classe de matières colorantes; J.-H. ZIEGLER et M. LOCKER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 884). — La première application des hydrazines à l'industrie est due à Knorr, qui a découvert l'antipyrine, fébrifuge bien connu aujourd'hui. Un an après, l'auteur a étudié les combinaisons de l'acide carboxytartrique (dioxytartrique) de Kekulé avec les hydrazines; ces produits de condensation sont les corps fondamentaux de la classe des tartrazines.

Acide monophénylizine-dioxytartrique



On dissout 10 grammes de chlorhydrate de phénylhydrazine dans 300 centimètres cubes d'eau et on ajoute, à la température ordinaire, une dissolution de 20 grammes de dioxytartrate de sodium dans 60 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 18 0/0. Au bout de quelques heures, il se sépare de fines aiguilles jaunâtres, fusibles à 218° en se décomposant. Ce corps est peu soluble dans les dissolvants usuels, sauf l'alcool et l'acide acétique; il forme des sels bien caractérisés et est remarquablement stable, tandis que l'acide dioxytartrique ne l'est pas.

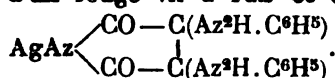
Acide diphénylizine-dioxytartrique



L'acide précédent, renfermant encore un groupe acétonique, peut s'unir à chaud à d'autres substances appartenant à la série des hydrazines. Par exemple avec la phénylhydrazine, on obtient un

dérivé dihydrazinique qui se prépare plus aisément en une seule opération de la manière suivante.

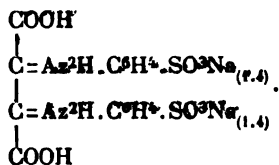
On dissout 50 grammes de dioxytartrate de sodium dans un mélange de 100 centimètres cubes d'eau et 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et on additionne ce liquide d'une dissolution de 100 grammes de chlorhydrate de phénylhydrazine dans 500 centimètres cubes d'eau. Il se sépare d'abord le monodérivé jaune; en chauffant pendant une demi-heure au bain-marie, le produit dissout et se sépare en flocons orangés. Le rendement est de 98 0/0 de la théorie. Cet acide forme un sel ammoniacal monoacide qui cristallise en jolies aiguilles d'un rouge brique. Le sel de baryum et le sel de plomb sont insolubles. Le sel ammoniacal acide, additionné d'un excès de nitrate d'argent fournit un précipité devenant d'un rouge vif à l'air et constitué par une imide argentique



L'acide diphenylazine-dioxytartrique, chauffé au bain-marie avec l'anhydride acétique, fournit un dérivé monoacétylé de l'anhydride. Ce corps cristallise dans l'acide acétique en magnifiques aiguilles rouges, fusibles à 234°.

Le produit de condensation de l'acide dioxytartrique et de la phénylhydrazine, traité par le brome, fournit de belles substances, de couleur rouge qui seront étudiées ultérieurement.

L'acide sulfurique donne des dérivés sulfoconjugués, qu'on obtient d'une manière plus nette en partant des acides sulfonés de la phénylhydrazine; il se forme en premier lieu les dérivés monohydraziniques qui, à chaud et en présence de phénylhydrazine, fournissent les *dihydrazides*; ces dernières sont de véritables matières colorantes. Un de ces produits est connu dans le commerce sous le nom de *tartrazine*; il a pour formule



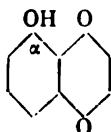
On le prépare de la manière suivante :

On dissout dans 40 centimètres cubes d'eau, additionnée de la quantité nécessaire de soude caustique, 10 grammes d'acide phénylhydrazine-sulfonique et on ajoute cette dissolution à une solution de 5 grammes de dioxytartrate de sodium dans 10 centimètres cubes

d'eau et 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie; il se sépare un magma de couleur orangée, constitué par la matière colorante. On filtre, on lave et on dessèche au bain-marie. Les homologues de l'hydrazine donnent des réactions analogues. La tartrazine est une belle matière colorante jaune, très solide à la lumière.

G. DE B.

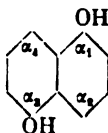
Constitution du juglon et sa synthèse au moyen de la naphthaline; A. BERNTHSEN et A. SEMPER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 934). — On sait que le juglon ou nucine $C^{10}H^6O^3$ est une oxynaphtoquinone $C^{10}H^5(O^2)OH$ isomère de l'oxynaphtoquinone ordinaire (*Bull.*, t. 45, p. 402, et t. 46, p. 613), et l'on pouvait admettre, en se basant jusqu'à présent sur des preuves indirectes, qu'il dérive de l' α -naphtoquinone, et qu'il possède la formule de constitution



Les auteurs ont apporté par leurs travaux des preuves directes qui viennent appuyer cette hypothèse; ils ont, en particulier, obtenu par l'oxydation du juglon, au moyen de l'eau oxygénée, un acide α -oxyphthalique de constitution connue, et ils ont, en outre, opéré la synthèse du juglon par l'oxydation d'une dioxynaphtaline, dont la constitution est également établie.

Transformation du juglon en acide α -oxyphthalique. — On introduit peu à peu le juglon en poudre fine dans de l'eau oxygénée additionnée d'un excès d'alcali; on laisse reposer, puis on acidule la solution foncée par de l'acide sulfurique, on filtre et on extrait par l'éther. On distille l'éther, et on transforme l'acide renfermé dans le résidu en sel acide de potassium, qui a été trouvé identique à l' α -oxyphthalate acide de potassium, préparé au moyen de l'acide α -amidophthalique par la méthode connue.

Préparation de la dioxynaphtaline $\alpha_1\alpha_3$



Cette dioxynaphtaline a été préparée par Armstrong en fondant la γ -naphtaline-disulfonate de potassium avec de la potasse caus-

tique. L'acide disulfonique s'obtient par l'action de l'oxychlorure de sulfuryle SO_3HCl sur la naphthaline en solution dans le sulfure de carbone.

La dioxynaphtaline cristallise dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable; elle fond au-dessus de 220° et donne un dérivé diacétylé $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{OC}^2\text{H}_3\text{O})^2$, fusible à $159-160^\circ$.

Oxydation de la dioxynaphtaline. — On ajoute 1 partie de dioxynaphtaline broyée avec de l'eau dans une solution renfermant 8 parties de bichromate de potassium et 10 parties d'acide sulfurique dans 100 centimètres cubes d'eau.

On laisse reposer ce mélange à froid pendant vingt-quatre heures, on filtre et on extrait par l'éther. On distille l'éther et on fait cristalliser le résidu dans le chloroforme. Il se dépose des aiguilles présentant toutes les propriétés du juglon obtenu au moyen du brou de noix.

La solution alcoolique du juglon donne, par l'addition d'une solution d'acétate de cuivre, une coloration rouge, et laisse déposer des cristaux possédant la formule $(\text{C}^{10}\text{H}_5\text{O}_3)^2\text{Cu}$.

La solution alcoolique de potasse donne également une coloration rouge avec la solution alcoolique de juglon.

Les auteurs ont encore préparé le dérivé acétylé du juglon synthétique et la *jugloxime* (par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le juglon), et ont trouvé ces produits complètement identiques à ceux qu'ils ont décrit précédemment, et qu'ils avaient obtenu au moyen du juglon naturel (*Bull.*, t. 45, p. 402).

F. R.

Sur la m.-(α - β)-naphtylène-diamine; C. URBAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 973). — Liebermann et Hammerschlag ont obtenu par diazotation de la nitronaphtylamine $\text{C}^{10}\text{H}_5\text{AzH}_2(\text{AzO}_2)_{(1)(2)}$, une dinitronaphtaline fusible à 144° , dans laquelle les deux groupes AzO_2 doivent être en position méta.

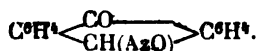
Dans le but de prouver expérimentalement cette hypothèse, l'auteur a préparé la diamine correspondante $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{AzH}_2)^2$ et a trouvé que cette *naphtylène-diamine* présentait bien tous les caractères d'un dérivé méta, soit lorsqu'on fait agir l'acide nitreux sur la solution de son chlorhydrate, soit lorsqu'on la traite par l'acide diazo-sulfanilique.

F. R.

Rectification concernant une communication sur l'acénaphène; C. GRÆBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1220). — Dans une communication sur l'acénaphène il s'est glissé une faute

d'impression qu'il est nécessaire de corriger. Il faut lire *naphthalimide* à la place de *phthalimide*. La nouvelle combinaison basique obtenue par Græbe et Veillon est le produit de réduction de la naphthalimide, et elle est complètement différente de la phénylisoquinoléine obtenue par Gabriel au moyen de la phthalimide. F. R.

Sur le nitroso-anthrone; A. GIEPEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 974). — Liebermann et Lindemann (*Bull.*, t. 30, p. 96) ont obtenu le nitroso-anthrone au moyen de la combinaison de l'acide hypoazotique avec l'anthracène, et lui ont donné la formule de constitution.



Il paraissait intéressant, pour vérifier cette formule, d'étudier de plus près le nitrosanthrone et, en particulier, son produit de réduction; quoique les résultats obtenus aient été négatifs sous ce rapport, l'auteur fait part néanmoins de quelques expériences faites avec le nitroso-anthrone.

On obtient par réduction une base qui s'oxyde si rapidement à l'air, qu'on n'a pas pu jusqu'à présent en retirer un produit défini.

Le nitroso-anthrone ne réagit ni avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, ni avec celui de phénylhydrazine.

Le brome en solution dans le sulfure de carbone attaque le nitroso-anthrone à 75° pour donner un produit fusible à 221°, ne renfermant plus d'azote et correspondant à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Br}^2$ du dibromo-anthracène.

Lorsqu'on a fait agir le brome tel quel sur le nitroso-anthrone réduit en poudre, il se forme, en même temps qu'une petite quantité d'antraquinone, des produits d'addition de bromo-anthracène.

La combinaison de l'anthracène avec l'acide hypoazotique donne, avec le brome en excès, des produits analogues.

Chauffé avec de l'acide bromhydrique en tube scellé à 260°, le nitroso-anthrone donne du dibromo-anthracène et, avec l'acide chlorhydrique, un mélange de mono- et de dichloro-anthracène. Ce mélange se transforme par l'oxydation en antraquinone, ce qui prouve que le chlore se trouve dans le groupe méta.

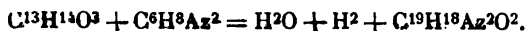
L'auteur espérait obtenir, par l'action de l'oxychlorure de carbone, un acide carbonique du nitroso-anthrone, mais il ne s'est formé dans ces conditions que des traces d'une substance soluble dans les alcalis; par contre, le nitroso-anthrone, chauffé à 180° avec une solution d'oxychlorure de carbone dans la benzène, se transforme en dichloro-anthracène.

F. R.

Sur l'isomérisie des dérivés du pyrazol obtenus en partant de l'éther benzoylacétylacétique et de l'éther benzylidèneacétylacétique; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1096). — L'éther benzoylacétylacétique et la phénylhydrazine réagissent suivant l'équation :



L'éther benzylidèneacétylacétique et la phénylhydrazine s'unissent suivant l'équation :



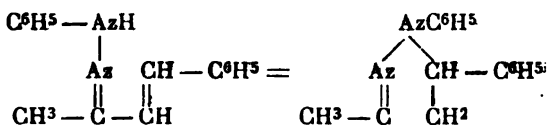
Les deux produits, qui ont la même formule, sont les éthers des acides carboniques, des bases tertiaires isomères $C^3Az^2H(C^6H^5)^2CH^3$, le diphenylméthylpyrazol et l'isométhylidiphenylpyrazol.

Le diphenylméthylpyrazol a été obtenu par E. Fischer en partant de la benzoylacétone; l'auteur a obtenu l'isodiphenylméthylpyrazol par l'action de la phénylhydrazine sur la benzylidèneacétone.

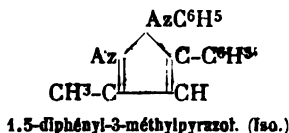
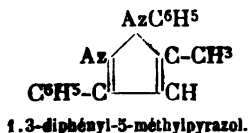
La réaction se passe en deux phases : il y a d'abord formation de

phénylhydrazinebenzylidèneacétone $\begin{array}{c} CH^3-Az-C^6H^5 \\ || \\ C-CH=CH-C^6H^5 \end{array}$ qui, par la

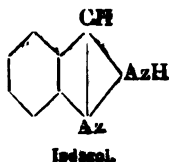
distillation, perd deux atomes d'hydrogène. Il se produit en même temps de l'isodiphenylméthylpyrazoline isomère avec la phénylhydrazinebenzylidèneacétone :



Les deux synthèses des composés isomériques conduisent aux deux formules de constitution :



L'auteur signale en passant l'isomérisie de dérivés du pyrazol, ceux qui se rattachent aux noyaux indazoliennes.



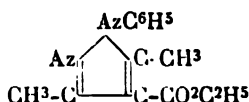
Phénylhydrazinebenzylidèneacétone. — Elle prend naissance sous forme cristalline par le mélange des deux réactifs. Il vaut mieux chauffer au bain-marie une solution alcoolique des deux composants. Elle fond à 156°; elle est insoluble dans l'eau et la potasse, soluble dans l'éther et l'alcool froid, très soluble dans l'alcool chaud et l'acide acétique. Elle se dissout dans les acides minéraux en les colorant en jaune.

Transformation de la phénylhydrazinebenzylidèneacétone par la distillation. — Quand on la distille, il se passe la réaction déjà indiquée. En faisant cristalliser dans l'éther le distillat, on obtient au bout de peu de temps la diphénylméthylpyrazoline en gros prismes qui fondent à 114°.

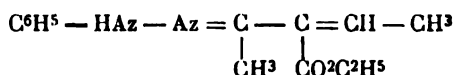
C'est une base faible dont les sels sont décomposés par l'eau.

L'eau-mère étherée contient l'isodiphénylméthylpyrazol. On l'obtient plus facilement en dissolvant dans l'acide sulfurique le mélange des deux bases et le traitant par le nitrite de sodium; la pyrazoline est détruite et on obtient le dérivé pyrazolique par agitation avec l'éther.

1-Phényl-3.5-diméthylpyrazol-4-carbonate d'éthyle



Sa préparation par l'éthylidène-acétylacétate d'éthyle. — On mélange, en les refroidissant, avec soin 30 parties d'éther avec 20 de phénylhydrazine. Il en résulte une huile épaisse, sans doute la combinaison :



L'huile est séparée de l'eau à l'aide de l'éther et soumise à la distillation fractionnée dans le vide. Dès qu'on chauffe, il se produit un vif dégagement d'hydrogène et la masse s'échauffe à l'ébullition. On obtient une huile bouillant à 286°, qui cristallise en cristaux incolores, dont le point de fusion est 68°.

Préparation par l'acétylacétylacétate d'éthyle (1). — Mêlé avec la phénylhydrazine, ce corps réagit vivement, et se sépare, quand on ajoute de l'éther, de l'acétylphénylhydrazine en grande quantité. En refroidissant avec soin pendant la réaction, on peut éviter la

(1) Il vaudrait mieux dire diacétylacétate d'éthyle, l'acétylacétylacétate d'éthyle étant $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3 - \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$.

formation de la phénylhydrazine. La réaction se termine comme la précédente.

L'on fait bouillir le phényldiméthylpyrazolcarbonate d'éthyle avec un excès de potasse alcoolique, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne trouble plus l'eau, il se forme par le refroidissement le sel potassique de l'acide. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide sous la forme d'une résine qui, redissoute dans l'alcool étendu, donne des aiguilles fondant à 197°.

Il est presque insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, peu soluble dans l'éther et la ligroïne; il se dissout facilement dans l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme. L'acide carbonique le précipite de ses solutions alcalines. Son sel d'argent, chauffé à 100° avec C^3H^3I , régénère l'éther.

1-Phényl-3.5-diméthylpyrazol. — L'acide précédent donne, quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, de l'acide carbonique et une huile qui bout à 273°. C'est la substance en question. Le phényldiméthylpyrazol est une base faible, volatile avec la vapeur d'eau, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et les acides forts; l'eau le reprécipite de sa solution dans ces derniers.

Ce corps donne un chloroplatinate qui cristallise avec 4 molécules d'eau et se décompose à 186°.

Préparation du phényldiméthylpyrazol par l'acétylacétone. — Il prend naissance comme le diphenylméthylpyrazol en partant de la phénylhydrazine et de la benzoylacétone. L'acétylacétone, préparée par la méthode de M. Combes, est chauffée au bain-marie avec un excès de phénylhydrazine.

L'action de la phénylhydrazine sur l'éthylidène-acétone donne non pas le phényldiméthylpyrazol, mais la phényldiméthylpyrazoline.

Iodométhylate de phényldiméthylpyrazol. — On chauffe ce dernier avec un excès de CH^3I et CH^3OH pendant quatre heures à 110°. Il se forme une huile après évaporation qui cristallise quand on la verse dans l'éther. Ce corps fond à 190°. Il se dissout assez bien dans l'eau, mal dans les alcalis concentrés, facilement dans l'alcool et le chloroforme; il est insoluble dans l'éther. L'oxyde d'argent, en solution aqueuse, fournit une base dont le chloroplatinate se décompose à 220°.

1-Phényl-3.5-diméthylpyrazoline. — Elle prend naissance dans la réduction par le sodium de la solution alcoolique du phényldiméthylpyrazol. Elle distille à 290°.

Sa préparation en partant de l'éthylidène-acétone (acétone cro-

tonique). — Le procédé est le même que pour faire la diphénylméthylpyrazoline à l'aide de la benzylidénacétone.

On prépare l'éthylidène-acétone par le procédé de C. Beyer, en saturant un mélange de paraldehyde et d'acétone par l'acide chlorhydrique gazeux.

L. BV.

Recherches préliminaires sur la phénylpipéridine; E. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 680). — Cette matière prend naissance quand on chauffe ensemble deux ou trois molécules de pipéridine avec une de bromure ou d'iodure de phényle :



En même temps, il se forme un abondant précipité cristallin de bromhydrate de pipéridine. Une fois le refroidissement complet de la masse obtenu, on l'essore; le filtratum est alors soumis à la distillation: la pipéridine passe d'abord, puis le bromure de phényle inaltéré. On dissout alors le résidu dans HCl, on distille dans un courant de vapeur d'eau pour chasser ce qui reste de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, puis on ajoute de la potasse et on distille une seconde fois dans la vapeur d'eau. Il passe ainsi une huile incolore, qui donne un chloroplatinate en longues aiguilles. Cette base, qui n'a encore été obtenue qu'en petite quantité, est un peu plus lourde que l'eau, et possède une odeur fécale assez peu prononcée.

Les dérivés nitrés de la série aromatique réagissent beaucoup plus facilement. L'ortho-para-dinitrochlorobenzine réagit à froid sur la pipéridine et très énergiquement; le dérivé qui se forme cristallise en aiguilles orangées qui fondent à 92°. De même, la paranitrodichlorobenzine donne une substance en aiguilles rouges fondant à 51°.

La p.-chloronitrobenzine réagit un peu plus difficilement; la réaction se fait en chauffant le mélange au réfrigérant ascendant à 120°. Le filtratum traité par AzH_3 donne la substance qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Elle fond à 105°.

Réduite par l'étain et HCl, elle donne l'amidophénylpipéridine ou plutôt son chlorhydrate qui, décomposé par la potasse, donne la base. Cette dernière cristallise et fond à 40°.

L'auteur, qui a commencé à étudier ces différents corps en collaboration avec M. W. Geller, se réserve l'étude des dérivés aromatiques halogénés de la pipéridine et de la tétrahydroquinoléine.

L. BV.

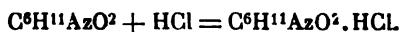
Sur les produits de condensation de l'éther amido-acétoacétique avec l'acide chlorhydrique; N. COLLEA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 445). — Sous l'action de la chaleur, l'éther amidoacétoacétique fournit une certaine quantité d'éther oxylutidine-carbonique, d'après l'équation



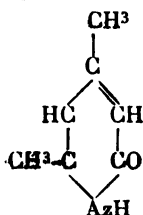
Avec la paraldehyde et l'acide sulfurique, on obtient le dihydrocollidinedicarbonat d'éthyle



En faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique sec dans une dissolution étherée ou benzinique de l'amide, on obtient un produit d'addition



Cette substance se sépare sous la forme d'une huile; exposée dans le vide sur l'acide sulfurique concentré, elle se prend en une masse formée de cristaux durs, très solubles dans l'eau. Ce chlorhydrate, chauffé à 130°, mousse fortement et se transforme en chlorure d'ammonium et en un nouveau composé qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles, ayant pour formule $C^{10}H^{13}AzO^3$, isomériques avec l'oxylutidine-carbonat d'éthyle. Ce corps est très stable; il fond à 137° et résiste à l'acide sulfurique concentré. Traité par le carbonate de potassium, il perd de l'alcool et se transforme en un nouvel acide, fusible à 300° en perdant de l'acide carbonique et en donnant le pseudolutidostyryle fusible à 176° et bouillant à 306°, qui a pour formule

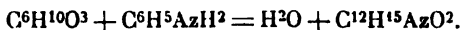


Le chlorhydrate de l'éther amidoacétoacétique, chauffé avec 1 molécule de l'amide elle-même, fournit un corps ayant la même composition que le dérivé fusible à 137°, et qui fond à 165°.

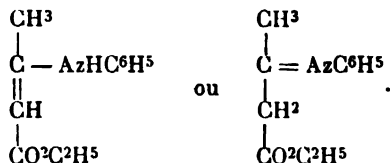
Avec la potasse il fournit un acide fusible à 180° qui, par fusion, perd de l'acide carbonique et donne le même pseudolutidostyryle que les dérivés précédents. Ce produit fond à 176° et bout à 306°, 5.

G. DE B.

Synthèse de dérivés quinoléiques au moyen de l'éther acétylacétique ; M. CONRAD et L. LIMPACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 944). — Un mélange en quantités équivalentes d'éther acétylacétique et d'aniline bouillonne au bout de quelques instants et après vingt-quatre heures, ou plus vite quand on chauffe au bain-marie ; il se fait la réaction suivante :

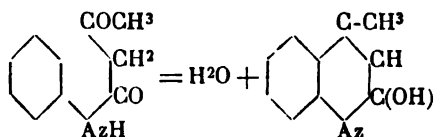


La réaction est quantitative ; on peut représenter par l'une des deux formules de constitution suivantes le produit qui prend naissance :



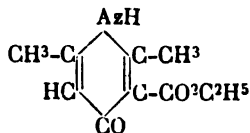
Kukert ayant démontré que la réaction a lieu aussi avec les amines secondaires, on ne peut plus admettre que la première formule de constitution. La substance s'appellera alors β -phénylamido- α -crotonate d'éthyle.

En faisant réagir les deux mêmes corps au-dessus de 110°, Knorr a obtenu une substance cristalline fondant à 85°, qu'il prit d'abord par erreur pour l'acide β -phénylamido- α -crotonique, mais qu'un examen plus approfondi lui apprit être l'anilide de l'éther acétylacétique. Knorr s'en servit pour faire la synthèse du γ -méthylcarbostyryle :



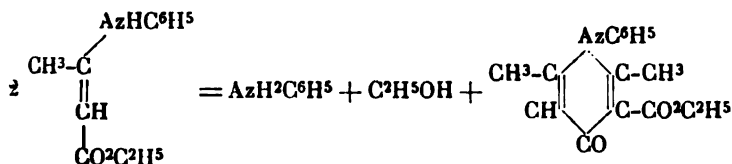
Cette transformation se fait très aisément, tandis que Knorr n'a pu obtenir, à l'aide de l'éther phénylamidocrotonique, de dérivés quinoléiques.

Collie a obtenu, par l'action de l'ammoniaque sur l'éther acétylacétique, l'éther oxylutidinecarbonique

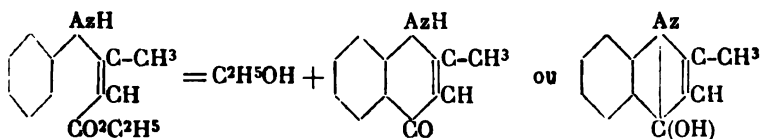


Les auteurs en chauffant l'éther phénylamidocrotonique on ob-

tenu le produit correspondant à la réaction de Collie, l'acide phényllutidonemonocarbonique



Mais en même temps, il se passe une autre réaction d'après l'équation :



On a réalisé ainsi la synthèse de la γ -oxyquinaldine, isomère mais non identique avec le corps de Knorr.

Les auteurs ont étendu aux corps résultant de l'action de l'éther acétylacétique sur la toluidine, les xylidines, cumidines, naphtylaminés, la méthode de condensation employée pour l'éther phénylamidocrotonique.

La préparation de la γ -oxyquinaldine et de la petite quantité de phényllutidoncarbonate d'éthyle qui prend naissance dans l'opération, se fait très facilement en chauffant dans une cornue à 240° et seulement pendant quelques minutes, l'éther phénylamidocrotonique bien desséché.

On distille 40 0/0 : le liquide recueilli consiste en alcool, acétone et carbanilide. Le reste est épuisé à l'eau bouillante qui enlève la γ -oxyquinaldine. Elle cristallise facilement et le rendement est de 26 0/0.

La matière résineuse qui reste, débarrassée de la γ -oxyquinaldine, est bouillie plusieurs heures au réfrigérant à reflux avec de la lessive de potasse au bain-marie ; il y a saponification partielle. On se débarrasse du reste de la résine par agitation avec de l'éther et on acidifie par HCl. Il se produit un précipité blanc, floconneux qu'on filtre, qu'on redissout dans l'alcool et qu'on fait cristalliser. On obtient des aiguilles blanches fondant à 256-257°, sans décomposition ; c'est l'acide phényllutidoncarbonique.

En chauffant ce dernier à 270°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient une substance qui, cristallisée dans l'eau, après ébullition avec le noir animal, fond à 197° et donne

avec l'acide picrique un picrate fondant également à 197°, caractéristique du phényllutidone.

L. BV.

Sur la γ -oxyquinaldine et ses dérivés; M. CONRAD et L. LIMPACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 948). — La γ -oxyquinaldine se dissout dans 10 parties d'eau chaude et dans 100 parties d'eau froide; elle cristallise de sa solution aqueuse en prismes. Ces cristaux contiennent 2 molécules d'eau qu'ils perdent à 110°. L'oxyquinaldine anhydre fond à 230-231° et distille vers 360° en se décomposant. Elle a une forte saveur amère; elle ne distille pas avec la vapeur d'eau. Elle est très soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther, la ligroïne ou la benzine. Elle donne avec les acides des sels cristallisant bien; avec la soude un produit huileux qui finit par se prendre en fines aiguilles.

Sa solution aqueuse est colorée en rouge vif par Fe^3Cl^6 ; elle donne un précipité de fines aiguilles avec HgCl^2 ; son chromate fond à 106-108°, et le picrate à 200°. Le chlorhydrate est cristallin et très soluble dans l'eau; le chloroplatinate cristallise en aiguilles jaune clair, fondant à 215°.

Action du brome. — L'eau de brome donne, avec la dissolution de l'oxyquinaldine, un produit d'addition qui se décompose ensuite spontanément en un produit bisubstitué. Un grand excès d'eau de brome donne une tribromoxyquinaldine fondant à 275°.

Nitro-oxyquinaldine et amido-oxyquinaldine. — Pour préparer la première, on fait bouillir la γ -oxyquinaldine avec 10 parties d'acide nitrique de densité 1,4, pendant une heure. On laisse refroidir et on ajoute de l'eau. On obtient ainsi un produit peu soluble dans l'alcool bouillant et dans la benzine, qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Il se dissout facilement dans les acides minéraux concentrés et n'est pas encore fondu à 270°.

On obtient le dérivé amidé en réduisant le produit nitré par HCl et l'étain, à la température du bain-marie. On obtient ainsi le chlorhydrate du dérivé amidé. La base libre se décompose à 225° sans fondre. La solution aqueuse présente une fluorescence bleue.

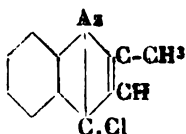
Oxydation de la γ -oxyquinaldine au moyen du permanganate de potassium, par W. EPERAIN. — Müller et Döbner ont montré que l'oxydation, par le permanganate de potassium, des dérivés alcooliques substitués de la quinoléine, dans la position α , donnait des dérivés de l'acide anthranilique, tandis que celle des autres bases quinoléiques fournissait des acides pyridine-carboniques.

Dans le cas actuel, on obtient l'acide acétylanthranilique déjà

obtenu par Döbner et Miller dans l'oxydation de la quinaldine.

On mélange à la solution de 2 grammes d'oxyquinaldine, 6 grammes de permanganate. On filtre, on évapore et on traite le résidu par l'alcool bouillant.

γ-Chloroquinaldine



On l'obtient par l'action de PCl_5 sur l'oxyquinaldine correspondante. On chauffe à $130-140^\circ$ tant qu'il se dégage HCl . Le rendement est bon; le produit distille très bien vers 270° . La chloroquinaldine est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme. Elle fond à $42-43^\circ$.

Elle est isomère et non identique avec la chlorolépidine de Knorr. Son picrate fond à 178° . Chauffée à 220° avec de l'eau en vase clos, elle régénère l'oxyquinaldine.

Phénylamidoquinaldine



On chauffe en tube fermé, à 190° , un mélange équimoléculaire de γ -chloroquinaldine et d'aniline. On obtient le chlorhydrate de la phénylamidoquinaldine. On le décompose par la soude et on fait cristalliser la base. Elle fond à $150-151^\circ$. Elle est peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et la benzine bouillante.

Méthoxyquinaldine. — On l'obtient en chauffant la γ -chloroquinaldine avec de l'alcool méthylique en tube à $130-140^\circ$. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 82° et distille entre 294° et 298° . Elle est volatile avec la vapeur d'eau.

Elle donne des sels doubles avec ZnCl_2 , HgCl_2 et PtCl_4 . Chauffée à 200° en tube avec HCl étendu, elle régénère CH_3Cl et la γ -oxyquinaldine.

Action du brome sur la γ -chloroquinaldine, par W. ESTER. — Il se forme avec 4 atomes de brome un produit d'addition. Ce produit se décompose par l'action de la chaleur; on obtient finalement un bromhydrate de γ -chloroquinaldine.

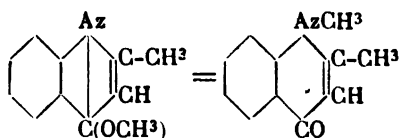
Production de quinaldine en partant de la chloroquinaldine. — On

a employé la méthode de Baeyer pour passer de la dichloroquinoléine à la quinoléine.

3 grammes de γ -chloroquinaldine, dissous dans 70 grammes d'acide acétique cristallisable saturé d'acide iodhydrique, sont chauffés pendant huit heures, en tube clos, à 250-270°. On obtient un liquide brun qu'on rend alcalin par la soude. Il se sépare une huile qu'on purifie par distillation avec la vapeur d'eau. Cette base est identique avec la quinaldine.

Méthylquinaldone. — On constate, comme pour le méthyllépidone, qu'un groupe méthyle est intimement lié à l'atome d'azote.

Préparation de méthyl- γ -quinaldone en partant de la méthoxyquinaldine



Cette réaction se fait quand on la chauffe en tube scellé, à 315°, pendant quelque temps.

Le méthylquinaldone est soluble dans l'eau, sa solution est neutre ; il donne, avec le chlorure ferrique, une coloration rouge vif. Le chloromercurate fond à 187°. Le chloromercurate de la γ -méthoxyquinaldine fond à 232°. Lui-même fond à 160°.

Préparation de méthylquinaldone en partant de l'oxyquinaldine.

— L'opération se fait en chauffant l'oxyquinaldine à 120°, en tube scellé avec de l'iodure de méthyle, pendant deux ou trois heures.

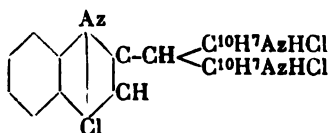
Condensation de la chloroquinaldine. — La chloroquinaldine sèche et pure distille à 269-270°. A l'état humide, au contraire, elle se transforme à la distillation en une masse bleu-violet qui ne contient plus trace de chloroquinaldine.

Le produit qui s'est formé a la même composition que la chloroquinaldine, c'en est un polymère. Il est insoluble dans l'éther, soluble au contraire dans l'alcool et l'eau. C'est le chlorhydrate d'une base, car la masse, décomposée par la soude, perd un tiers de son chlore.

Les auteurs croient que 3 molécules de chloroquinaldine se sont soudées avec élimination de 2HCl, qui se seraient fixés sur la base qui aurait pris naissance pour former un chlorhydrate.

La base $C^{30}H^{22}Az^3Cl$ isolée par la soude est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle brunit vers 210° et est complètement fondue à 220°.

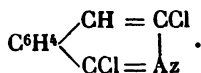
La constitution proposée est la suivante :



Les auteurs terminent leur mémoire par une comparaison de leur oxyquinaldine avec l'oxylépidine isomère de Knorr, qui montre nettement leur non identité.

L. BV.

Sur un homologue de l'isoquinoléine; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1205). — L'oxychlorure de phosphore transforme l'homophthalimide en dichloro-isoquinoléine



L'auteur a essayé cette réaction sur la diméthylhomophthalimide.

Il a chauffé 89 parties de diméthylhomophthalimide avec 24 centimètres cubes de POCl_3 en tube scellé, pendant cinq heures, à $200-210^\circ$. Après refroidissement, le tube ne présentait qu'une faible pression. Le liquide brun, qui y était enfermé, était évaporé au bain-marie jusqu'au quart ou au tiers de son volume. Le résidu épais était décomposé par l'alcool; il se formait une bouillie cristalline qui, au bout de quelques heures, était filtrée et lavée à l'alcool froid, jusqu'à ce que le filtratum fût à peu près incolore. Les cristaux sont recristallisés dans l'alcool bouillant; on obtient une substance qui fond à $165-166^\circ$ et a pour composition $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{AzCl}_2$. La nouvelle substance présente beaucoup d'analogie avec la dichloro-isoquinoléine.

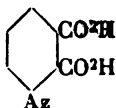
Réduite par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, elle constitue une substance qui fond à $78-80^\circ$ et qui est le corps monochloré. Si on augmente la proportion de substance réductrice, on finit par obtenir un corps fondant à $63,5-65^\circ$, bouillant à $274-275^\circ$ sous la pression de $763^{\text{mm}},5$, dont l'analyse conduit à la formule $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Az}$.

Cette nouvelle base donne un chloroplatinate orangé-rouge.

L'auteur n'a pas encore terminé l'étude de cette nouvelle base qui d'après sa formule brute semble être une éthylisoquinoléine.

L. BV.

Sur quelques réactions de l'acide quinoléique;
A. BERNTHSEN et **H. METTEGANG** (*D. ch. G.*, t. 90,
 p. 1208). — Les auteurs ont voulu produire avec l'acide quinoléique

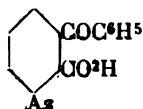


les réactions correspondant à celles de l'acide phtalique.

Ils ont préparé l'anhydride quinoléique par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide quinoléique libre. C'est une combinaison bien cristallisée, fondant à 134°,5.

Chauffé avec de la résorcine, cet anhydride fournit une fluorascéine pour laquelle les auteurs proposent le nom de *fluorazéïne*, susceptible de fournir, par l'action du brome, un dérivé éosinique.

L'action combinée de la benzine et du chlorure d'aluminium sur l'anhydride quinoléique donne un acide benzoylpyridinecarbonique, qui est l'acide β -benzoylpicolique

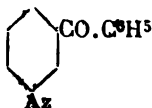


Les essais pour obtenir, à l'aide de ce produit, un corps analogue à l'anthraquinone n'ont pas été couronnés de succès. On n'a obtenu qu'une trop petite quantité d'une substance fondant à 269°, qu'on n'a pu étudier.

Quand on chauffe l'acide benzoylpicolique, il y a départ d'acide carbonique et formation d'une acétone: le phénylpyridylcarbonyle. Cette substance bout à 307° et donne un chloroplatinate et un chloromercurate cristallisés.

Elle réagit sur la phénylhydrazine en donnant une combinaison fondant à 143°,5.

Son oxydation fournit l'acide nicotinique; ce qui lui donne pour formule de constitution



et fixe en même temps celle de l'acide qui lui a donné naissance.

L. BV.

Sur l'acide ortho-oxyquinoléinecarbonique; R. SCHMITT et F. ENGELMANN (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1217).

— Les auteurs ont essayé, sur les dérivés oxyquinoléinés, le procédé de préparation de l'acide salicylique au moyen du phénol (Kolbe). Ils ont préparé l'ortho-oxyquinoléine par la méthode de Skraup, et obtenu son sel de sodium en mélangeant sa solution alcoolique avec la quantité calculée d'une lessive alcoolique de soude. En évaporant au bain-marie, ils ont obtenu la matière sous forme de cristaux, qu'ils ont séchés à 120° dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce qu'ils ne subissent plus de perte de poids.

Ils n'ont réussi à combiner cette substance à l'acide carbonique qu'en la chauffant pendant sept ou huit heures en autoclave à 140-150°, avec un excès d'acide carbonique comprimé.

La réaction est quantitative, l'orthoquinophénolate de sodium jaune est transformé en une matière d'un blanc gris. On obtient le chlorhydrate du nouvel acide à l'état pur par refroidissement de sa solution dans l'acide chlorhydrique étendu.

Ce chlorhydrate, mis en suspension dans un grand excès d'eau, se décompose; il se forme une bouillie cristalline qui se dissout dans le liquide chaud et cristallise par refroidissement en prismes jaunes, fondant à 225°. Ils constituent l'acide ortho-oxyquinoléine-carbonique. Ils contiennent 1 molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°.

Cet acide est peu soluble dans l'eau, l'alcool et la benzine froids, mais assez solubles dans ces mêmes liquides chauds, surtout dans l'alcool. Ses solutions sont colorées jaunes; le chlorure ferrique les colore en violet foncé, le sulfate ferreux est sans action.

L'acide déshydraté, chauffé dans un tube capillaire, fond à 235° en donnant de l'acide carbonique et l'ortho-oxyquinoléine dont il a pris naissance.

Il existe deux acides isomères, obtenus, l'un l'acide α -oxycinchoninique, par H. Weidel et Cobenzel, en fondant l'acide α -sulfoinchoninique avec la potasse (il fond à 254-256°); l'autre, par Lippmann et Fleissner, par l'action du tétrachlorure de carbone sur l'ortho-oxyquinoléinepotassium en solution alcaline (il fond à 280°). Ces deux acides donnent, avec le chlorure ferrique, une coloration violette, ce qui, avec leurs points de fusion, les distingue nettement de celui des auteurs.

Ces derniers comptent déterminer la constitution de leur acide, dans la suite de leurs expériences.

Ils ont préparé un tétrahydrure de cet acide en traitant son chlorhydrate par l'étain et HCl. Le chlorhydrate du tétrahydrure cristal-

lise de sa solution aqueuse sous forme de prismes courts et épais, ne contenant pas d'eau de cristallisation.

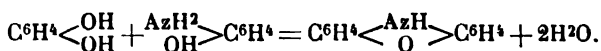
La solution aqueuse de ces cristaux, traitée par une quantité calculée de carbonate de soude, est décomposée, et l'acide se précipite sous forme de petits prismes.

L'acide tétrahydro-ortho-oxyquinoléinecarbonique, traité en tube scellé par l'iodure de méthyle dissous dans l'alcool méthylique, se transforme aisément dans le dérivé méthyltrihydro correspondant, ou plutôt dans son iodhydrate; ce dernier est soluble dans l'eau, et une solution concentrée d'acétate de soude précipite l'acide méthyltrihydro-ortho-oxyquinoléinecarbonique. Il contient 2 molécules d'eau de cristallisation qu'il perd à 100° et fond à 211°.

L. BV.

Sur un nouveau chromogène, la phénazoxime; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 942). — On sait, par des travaux récents, que l'acridine, la thiodiphénylamine et la phénazine sont des chromogènes d'une grande importance; l'auteur s'est proposé de préparer une substance correspondant à de la thiodiphénylamine dans laquelle le soufre serait remplacé par de l'oxygène, et d'examiner si cette combinaison $C^6H^4 \begin{smallmatrix} AzH \\ O \end{smallmatrix} C^6H^4$,

qui serait analogue à la phénazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} Az \\ | \\ Az \end{smallmatrix} C^6H^4$, aurait également les propriétés d'un chromogène. Il a obtenu, en effet, la substance désirée en faisant agir l'o.-amidophénol sur la pyrocatechine, d'après l'équation suivante :



On a chauffé l'o.-amidophénol avec la pyrocatechine en tube scellé, à 260-280°, pendant quarante heures. Après avoir fait bouillir le produit de la réaction avec de l'eau et de la lessive de soude, le résidu fut traité par l'éther, l'éther distillé et le résidu cristallisé dans l'alcool; on obtint une substance correspondant, d'après l'analyse, à la formule $C^{12}H^9AzO$, et que l'auteur désigne sous le nom de *phénazoxime*. La phénazoxime est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, etc.; elle fond vers 148° et se sublime; on peut facilement la nitrer, et le produit de réduction correspondant donne, par l'oxydation au moyen du perchlorure de fer, une matière colorante rouge-violet. Cette réaction correspond à celle qui donne naissance au violet de Lauth, en partant de la thiodiphénylamine.

L'acide sulfurique concentré dissout la phénazoxine avec une coloration rouge-violet, et d'autres réactions montrent encore son analogie avec la thiodiphénylamine.

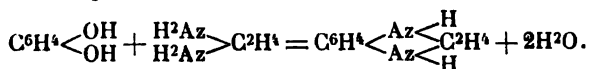
L'auteur se réserve la suite de cette étude.

F. R.

Action de l'éthylènediamine sur la pyrocatéchine;
V. MERZ et C. RIS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1190).— On sait que l'o.-toluylènediamine et l'o.-phénylènediamine se combinent à la pyrocatéchine avec élimination d'eau pour former des dérivés dihydrogénés de la méthylphénazine et de la phénazine.

Les auteurs ont voulu étudier cette réaction sur des diamines alkylées et ont commencé par l'éthylènediamine.

On chauffe en tube scellé, à 200-210° pendant quinze heures; 3 grammes de pyrocatéchine avec 3^{gr},2 d'éthylènediamine; on lave le produit de la réaction avec de l'eau froide, on sèche sur de l'acide sulfurique et on distille dans un courant d'hydrogène. Il passe à la distillation à 287-288° une huile peu colorée, qui se concrète bientôt en une masse cristalline, et qui fond, après une seconde distillation, à 96-97°. Soumise à l'analyse, elle correspond à la formule C⁸H¹⁰Az de l'éthylènephénylènediamine qui s'est formée en vertu de l'équation



L'éthylène-o.-phénylènediamine cristallise dans l'eau et dans l'éther en feuillets brillants, fusibles à 96,5-97°; elle distille à 287,5-288°,5. Sa solution aqueuse est colorée en bleu ou en violet, suivant le degré de concentration, par le perchlorure de fer, et passe au vert, puis au rouge par addition d'acide chlorhydrique en excès.

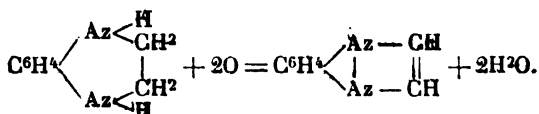
Elle est douée de propriétés basiques et se dissout facilement dans les acides forts.

L'oxalate (C⁸H¹⁰Az²)².3H²C²O⁴ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 184° en se décomposant; il est peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'eau.

Le picrate (C⁸H¹⁰Az²)².2[C⁶H³(AzO²)³O⁴] fond au-dessus de 120° en se décomposant, il est peu soluble dans la benzine et l'éther, facilement soluble dans l'alcool.

Oxydation de l'éthylène-o.-phénylènediamine. — Les auteurs espéraient obtenir une combinaison C⁸H⁸Az² renfermant 2 atomes d'hydrogène de moins que la diamine, et ont fait divers essais d'oxydation pour arriver à ce résultat. La diamine se transforme,

par l'action du ferricyanure de potassium sur sa solution alcaline, en quinoxaline $C^8H^6Az^2$. Ce composé, qui a déjà été décrit par Hinsberg, se présente sous la forme de longues, aiguilles fusibles à $27^{\circ},5$ et distillant à $225-226^{\circ}$. Son sel de platine fut analysé et correspond à la formule $(C^8H^6Az^2.HCl)^2PtCl^4$. La formation de la quinoxaline a lieu en vertu de l'équation :



Traitée en solution alcoolique par l'hydrogène naissant, au moyen du sodium, la quinoxaline se transforme de nouveau en éthylènéphénylènediamine. Il se forme en même temps dans cette réaction des produits secondaires que les auteurs se proposent d'étudier.

F. R.

Action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse; P. van ROMBURGH (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 246). — La formation de protoxyde d'azote au moyen de l'azotate d'ammonium, peut s'interpréter de deux façons : ou bien il se forme l'amide AzO^2, AzH^2 qui se décompose ultérieurement, ou il se fait un azotite avec dégagement d'oxygène qui oxyde le groupe AzH^4 .

C'est cette dernière réaction qui se passe avec les azotates d'amines.

L'azotate de diméthylamine ne donne pas par la chaleur la diméthylènitramine $Az(CH^3)^2AzO^2$, mais bien la diméthyle nitrosamine $(CH^3)^2AzAzO$, bouillant à 153° . De même l'azotate de diéthylamine se transforme en diéthylnitrosamine, bouillant à 174° $(C^2H^5)^2AzAzO$.

La réaction peut s'exprimer ainsi :



P. A.

Action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique; A. P.-H. FRANCHIMONT et E.-A. KLOBE (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 274). — L'acide éthylsulfonique a été préparé par oxydation du bisulfure d'éthyle au moyen de l'acide azotique à 50 g/0. Le chlorure de cet acide $C^2H^5SO^2Cl$ fut introduit goutte à goutte dans une solution éthérée très étendue de l'amine. Il faut

refroidir énergiquement. Il se dépose des chlorhydrates de l'amine et l'éther retient l'amide en solution.

Toutes ces amides sont liquides.

Éthylsulfonméthylamide $C^2H^5SO^2AzHCH^3$. — Point d'ébullition 276° . $D = 1,216$ à 15° .

Éthylsulfondiméthylamide $C^2H^5SO^2Az(CH^3)^2$. — Point d'ébullition 240° . $D = 1,146$.

Éthylsulfonéthylamide $C^2H^5.SO^2AzHC^2H^5$. — Point d'ébullition $272-273^\circ$. $D = 1,151$.

Éthylsulfondiéthylamide $C^2H^5SO^2Az(C^2H^5)^2$. — Point d'ébullition 254° . $D = 1,08$.

Action de l'acide azotique. — L'amide était versée goutte à goutte dans cinq fois son poids d'acide azotique de densité 1,5.

L'éthylsulfonméthylamide et l'éthylsulfonéthylamide se transforment respectivement en éthylsulfonméthylnitramide



fusible à 11° , et en éthylsulfon éthylnitramide $C^2H^5SO^2AzC^2H^5AzO^2$, solide et distillable dans la vapeur d'eau.

L'éthylsulfondiméthylamide donne par l'acide nitrique de la nitrodiméthylamine $AzO^2Az(CH^3)^2$.

L'éthylsulfondiéthylamide s'oxyde et donne le même produit que le dérivé monosubstitué.

En résumé les méthyl- et les éthylamides de l'acide éthylsulfonique réagissent avec l'acide azotique comme les dérivés correspondants de l'acide phénylsulfonique.

P. A.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Recherche et dosage de l'iode, du chlore et du brome; DECHAN (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 682). — Une solution concentrée de dichromate de potassium, à la température ordinaire, n'a que peu ou pas d'action sur l'iodure de potassium; si la solution est portée à l'ébullition, l'iodure est complètement décomposé d'après l'équation suivante :



et la totalité de l'iode est mise en liberté, tandis que les chlorures

et les bromures sont absolument inattaqués. Par addition d'acide sulfurique dilué et distillation, le brome est seul libéré.

On prépare les liquides de la façon suivante. La solution de dichromate de potassium est obtenue en dissolvant 40 grammes du sel dans 100 centimètres cubes d'eau.

Pour la décomposition des bromures, la solution d'acide sulfurique est formée de parties égales d'acide ($D = 1,84$) et d'eau, et peut être ajoutée à la solution de dichromate dans la proportion de 8 centimètres cubes par 100 centimètres cubes d'eau employés pour la dissolution du sel. Les chlorures sont partiellement décomposés par l'acide sulfurique, lorsque l'on opère en présence du dichromate de potassium, avec formation d'anhydride chlorochromique; celui-ci n'est cependant pas entraîné par la distillation. Le chlore est précipité par l'azotate d'argent, après addition d'acide nitrique à la liqueur.

Les résultats donnés par l'auteur sont très satisfaisants. J. S.

Méthode nouvelle d'analyse microchimique des minéraux; TH. H. BEHRENS (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 1). — Dans cette méthode la filtration est exclue, et les corps sont reconnus, soit par la forme caractéristique de combinaisons cristallines au microscope (à l'état de sulfates), soit par la formation de précipités d'une couleur intense.

On prend un éclat du minéral, bien net, présentant à la loupe les caractères d'un composé homogène, ou on pulvérise au mortier d'Abich les roches microcristallines.

On dissout le minéral dans l'acide fluorhydrique fumant, ou dans le fluorure d'ammonium et l'acide chlorhydrique. L'opération se fait sur un demi-milligramme de matière dans une petite capsule de platine; on évapore à une douce chaleur, et on ajoute au résidu sec de l'acide sulfurique dilué. On ne chasse pas tout l'acide sulfurique, de façon à éviter un dessèchement complet des cristaux qui gênerait l'observation au microscope.

Enfin, on traite par l'eau bouillante et on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste que 1 centigramme de solution environ pour 0^{me},1 de minéral.

Calcium. — On aspire à l'aide d'un tube capillaire quelques gouttes de la solution sulfurique, que l'on dépose sur une plaque de verre, et on observe au microscope. On voit au bout d'une ou deux minutes les cristaux caractéristiques du gypse. On décèle ainsi 0^{me},0005 de chaux.

Notons que, dans le cas où l'on opère de cette façon, il vaut

mieux ne pas employer de couvre-objet; on protège au besoin l'objectif au moyen d'une lame de mica collée à la glycérine.

Potassium. — On ajoute à la goutte un peu d'acide chloroplatinique au moyen d'un fil de platine en crochet. On observe alors des octaèdres jaune-pâle, très réfringents. On décele $0^{\text{m}5},0006$ de potasse.

Sodium. — Le réactif employé est le sulfate céreux, qui donne une zone trouble et confuse, colorée en brun, de sel double sodique. Il est bon de placer la goutte de réactif à quelques millimètres de la goutte à essayer, et de mettre les deux gouttes en communication au moyen d'un fil de verre. Il faut éviter un excès d'acide sulfurique.

Lithium. — Ce métal se reconnaît à l'état de carbonate, sous forme de cristaux très nets, à section rectangulaire.

Baryum et strontium. — Ces deux métaux sont restés sous forme de sulfates insolubles dans la capsule après qu'on a enlevé les sulfates solubles. Si on chauffe avec de l'acide sulfurique, il se dissout des traces de sulfates, et la liqueur acide, en se refroidissant et se diluant par l'eau hygrométrique, laisse déposer d'abord le sel de baryum, sous forme de cristaux croisés lenticulaires. Le sulfate de strontium apparaît plus tard sous forme de faisceaux confus d'aiguilles fines, puis de cristaux croisés, et enfin de rhombes un peu troubles et effilés aux angles, souvent mâclés en forme de croix.

Magnésium. — Le sel de phosphore donne le précipité bien connu de phosphate ammoniaco-magnésien.

Aluminium. — A l'état de dissolution alcaline, l'aluminium se reconnaît au moyen d'une dissolution alcoolique d'alizarine qu'on traite par les vapeurs d'acide acétique.

En solution sulfurique, le chlorure de césium donne des cristaux limpides d'alun de césium, en cubes ou en octaèdres.

Fer et manganèse. — Ces métaux se reconnaissent si facilement par les méthodes ordinaires qu'il a été jugé inutile de chercher un procédé spécial.

Métalloïdes. — Le soufre se reconnaît à l'état d'alun de césium; le phosphore à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le chlore se reconnaît, en l'absence de sulfates, sous forme de chlorure de plomb, en aiguilles cristallines, nettes et très réfringentes. En présence de sulfates, on emploie le sulfate thalleux. A cet effet, ou bien on traite dans la capsule de platine par l'acide sulfurique faible, et on opère comme à l'ordinaire, ou bien on traite par l'acide sulfurique plus concentré, et on recouvre la cap-

sule avec le couvre-objet humide et refroidi par une goutte d'eau placée au-dessus. On retourne la lame de verre et on ajoute le sulfate thalleux qui forme des octaèdres combinés au dodécaèdre. Ces cristaux sont très réfringents et s'accroissent en forme de trèfle ou de croix.

Le brome, l'iode et le fluor se reconnaissent également à l'aide du sulfate thalleux. Les dendrites du bromure sont moins ramifiées que celles du chlorure. L'iodure est jaune, le fluorure est aplati. Le fluor peut être transformé en acide hydrofluosilicique, qu'on transforme en sel de sodium.

Silicium et bore. — Ces métalloïdes se recherchent par la méthode de distillation employée pour l'acide chlorhydrique et l'acide hydrofluosilicique. Pour distinguer le silicium du bore, on les transforme en fluosilicate ou fluoborate de calcium : le premier est aggloméré sous forme de lentilles, le second sous forme de prismes rhombiques courts. D'autre part, le fluosilicate potassique est cubique, le fluoborate est en lames étroites et pointues.

Eau. — L'eau se caractérise par le chauffage de la matière au rouge dans un tube capillaire. On peut la mettre en évidence en faisant distiller la goutte sur une trace de fuchsine sèche, qui de verte devient rouge.

P. A.

Emploi du nitroso- β -naphтол dans l'analyse quantitative; G. de KNORRE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 283). — L'auteur a décrit précédemment (*Bull.*, t. 45, p. 529, et 46, p. 510), en collaboration avec M. Ilinski, une nouvelle méthode pour la séparation du cobalt et du nickel, ainsi que pour celle du fer et de l'aluminium, au moyen du nitroso- β -naphтол. Il a étendu ses recherches à d'autres métaux et a trouvé que le cuivre était quantitativement précipité en solution dans l'acide acétique par le nitrosonaphтол. La combinaison obtenue $(C^{10}H^8OAzO)_2Cu$ est soluble à chaud dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, de même que dans l'acide acétique cristallisable. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, facilement soluble dans le chloroforme et l'aniline; elle se décompose par une ébullition prolongée avec la lessive de potasse en oxyde de cuivre et nitrosonaphтол de potassium.

On peut séparer le cuivre du plomb, du cadmium, du magnésium, du manganèse, du mercure, du zinc, etc., en opérant comme suit :

On évapore la solution des sulfates ou chlorures des métaux à analyser, jusqu'à un petit volume; on la neutralise, si elle renferme

un acide minéral libre, par de l'ammoniaque, puis on acidifie avec une petite quantité d'acide chlorhydrique.

On chauffe presque à l'ébullition et on ajoute un excès de nitroso- β -naphтол en solution dans l'acide acétique à 50 0/0. On laisse refroidir, on filtre le nitrosonaphtolate de cuivre qui s'est déposé et on le lave soigneusement à l'eau froide.

On sèche, on calcine dans un creuset de porcelaine et on pèse l'oxyde de cuivre. Il est bon d'ajouter une petite quantité d'acide oxalique ou de carbonate d'ammoniaque pour obtenir une calcination régulière.

Les résultats de nombreuses analyses, soit d'une solution de sulfate de cuivre, soit de cette même solution additionnée de solution de sulfate de cadmium, de sulfate de magnésium, de chlorure de manganèse, de sulfate de zinc, etc., montrent que cette nouvelle méthode est très suffisamment exacte.

Le nitrosonaphtol peut également être utilisé pour séparer le fer du chrome, du manganèse, du nickel, du zinc, etc.

Les sels ferriques sont précipités quantitativement de leurs solutions neutres, ou faiblement acides, par le nitrosonaphtol, pour donner le composé $(C^{10}H^7O.AzO)^2Fe$, tandis que les autres métaux cités ne le sont pas.

Les résultats des analyses faites par l'auteur et ses élèves prouvent également que la méthode est applicable à ce groupe de métaux.

F. R.

Analyse de l'opium; Ch. STILLWELL (*Amer. ch. Journ.*, t. 8, p. 295). — Les divers procédés employés pour le dosage de la morphine ne donnant que des résultats approximatifs, l'auteur a modifié la méthode du Dr Squibb et est arrivé à obtenir des nombres analytiques rigoureux. Sa méthode peut se résumer ainsi :

Prélèvement de l'échantillon. — Prendre une portion de chaque dixième grumeau du produit destiné à l'analyse.

Préparation. — Mêler les portions prélevées en les pétrissant ou en faisant sécher l'échantillon après dosage de l'eau (à 100°).

Extraction de la morphine. — Prendre un poids exact, 10 grammes environ, le traiter par 100 centimètres cubes d'eau, macérer pendant douze heures, filtrer, laver et diviser le liquide filtré en deux portions. Évaporer au bain-marie la portion la plus faible, environ 70 centimètres cubes, ajouter au résidu l'autre partie et réduire le tout à 25 centimètres cubes; traiter par 5 centimètres cubes d'alcool et agiter jusqu'à dissolution complète.

Précipitation de la morphine. — Introduire la solution dans un flacon et ajouter 5 centimètres cubes d'alcool, puis après agitation 30 centimètres cubes d'éther. Enfin, ajouter 4 centimètres cubes d'une solution d'ammoniaque à 10 0/0 ($D=0,960$); agiter vivement jusqu'à ce que les cristaux commencent à se déposer, et abandonner douze heures.

Filtration de la morphine. — Filtrer la solution étherée et laver le résidu à l'éther, puis à l'alcool morphiné et à l'eau morphinée. Faire sécher à 100° et peser sur deux filtres tarés.

Purification de la morphine. — Traiter le précipité brut par l'alcool chaud, pour dissoudre la morphine et peser le résidu insoluble. Déduire son poids du poids brut.

Calcul du résultat. — Déterminer la quantité d'eau à 100° , et celle de la morphine à l'état humide et à l'état sec, en exprimant le résultat d'après la formule de la morphine cristallisée $C^{17}H^{19}AzO^3 + 2H^2O$, desséchée à 100° .

Pour les lavages, l'auteur emploie des solutions préparées de la façon suivante :

Esprit ou alcool morphiné. — Mêler 1 volume d'ammoniaque ($D=0,880$) avec 20 volumes d'alcool et saturer par la morphine. La solution filtrée contient 0,33 0/0 de morphine.

Eau morphinée. — Saturer de l'eau par la morphine. Après filtration, la solution contient 0,04 0/0 de morphine.

L'éther employé possède une densité de 0,728 à 15° . J. S.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 134. — Combinaison du glycol avec quelques aldéhydes ;
par M. H. LOCHERT.

M. Wurtz a fait connaître (A. 120.328) un composé qu'il a obtenu par l'action du glycol sur l'aldéhyde et que l'on peut considérer comme un acétate du glycol. A l'exception de la combinaison de l'aldéhyde vinique et du propylglycol, préparée par M. A. de Gramont (*Bull. Soc. chim.*, t. 41, p. 361) et d'ailleurs peu étudiée, on n'en connaît jusqu'ici pas d'autres.

Je me suis proposé de trouver quelques nouveaux termes de la série et de compléter ainsi l'étude des propriétés générales de la fonction.

Voici les premiers résultats que j'ai obtenus :

1° *Oxyde d'éthylène-œnanthylidène* $C^6H^{13}CH \begin{matrix} \nearrow OCH^3 \\ \searrow OCH^3 \end{matrix}$. La combinaison a été obtenue par deux procédés.

Premier procédé. — Par action directe de l'œnanthol (1 vol.) sur le glycol (3 vol.) en tube scellé durant huit jours à la température de 125-130°. Aussitôt après le mélange des matières, il y a échauffement notable, puis, quelques instants après, séparation en deux couches, la couche supérieure augmente durant quelques jours, puis la réaction cesse, contrebalancée par la réaction inverse.

Par distillation fractionnée de la couche supérieure, on sépare un produit limpide, d'une odeur se rapprochant de celle de l'œnanthol, quoique beaucoup moins accentuée et bouillant vers 180°.

Dans ce procédé, l'excès de glycol sert probablement à dissoudre l'eau éliminée, c'est pourquoi j'ai songé à employer un déshydratant à côté d'une quantité moindre de glycol.

Deuxième procédé. — Œnanthol (1 vol.) + glycol (2 vol.) + acide acétique cristallisable (1 vol.).

Le mélange se fait aussitôt avec grand échauffement, il n'y a plus deux couches de formées, la masse reste uniforme même après huit jours de chauffe dans les mêmes conditions que précé-

demment. On sépare l'excès d'acide par ébullition avec un peu de soude caustique, puis on fractionne par distillation.

On obtient le même produit bouillant vers 180° , mais avec un rendement moindre que par le premier procédé.

2° Des expériences analogues faites sur le valéral ($C^3H^{10}O$), et le glycol m'ont donné un produit bouillant vers 142° d'une odeur éthérée agréable et auquel trois analyses sensiblement concordantes donnent la formule C^4H^8CH $\begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$.

3° J'ai aussi commencé l'étude du composé analogue avec l'aldéhyde isobutylique. Je ferai connaître ultérieurement le résultat de ce travail.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 135. — Recherches sur la phénosafranine ;
par MM. Ph. BARBIER et Léo VIGNON.

Les safranines ont été récemment, de la part de plusieurs savants étrangers, l'objet d'études importantes il est vrai, mais qui n'ont pas suffi pour mettre en lumière la constitution de ces matières colorantes.

Nous avons repris l'étude expérimentale de cette question, en nous adressant à la plus simple des safranines, c'est-à-dire à la phénosafranine ; ce sont les résultats de ce travail que nous avons l'honneur de présenter à la Société chimique.

Avant d'entrer dans le détail de nos expériences, nous définirons brièvement les safranines :

Ces corps prennent naissance, par condensation d'une molécule de paradiamine, et de 2 molécules de monamine aromatique, avec élimination de $4H^2$, sous l'influence des agents oxydants. Le succès de l'opération dépend toutefois d'un certain nombre de conditions qui sont les suivantes :

1° La paradiamine peut être substituée, à la condition que la substitution soit limitée à un seul groupe AzH^2 , c'est-à-dire qu'elle soit dissymétrique ;

2° L'une, au moins, des 2 molécules de monamines employées doit être primaire. La deuxième molécule de monamine peut être secondaire ou tertiaire.

On a prétendu que dans l'une des 2 molécules de monamine, la position para devait être libre ; mais nous nous sommes assurés que cette condition n'était pas nécessaire : c'est ainsi que nous avons pu préparer des safranines en oxydant 2 molécules de para-

toluidine avec 1 molécule de paraphénylènediamine, ou de diméthylparaphénylènediamine.

Nous avons répété l'expérience qui donne naissance aux safranines en nous plaçant dans les conditions que nous venons d'indiquer, et en nous efforçant d'isoler et d'étudier les produits intermédiaires qui prennent naissance dans cette réaction.

Oxydation d'un mélange de paraphénylènediamine et d'aniline.

Lorsqu'on oxyde à basse température, un mélange de paraphénylènediamine (1 molécule) et d'aniline (1 molécule) dans le but d'obtenir une indamine de constitution analogue à celle du vert de Bindschedler, on observe la formation d'un composé de couleur bleue, très instable, qui, débarrassé du milieu dans lequel il a pris naissance, par des lavages répétés à l'eau salée, suivis de filtrations à la trompe, et mis en dissolution dans l'eau, se transforme lentement à la température ordinaire, instantanément à 100°, en une substance rouge qui est la phénosafranine, ainsi que le montre le dosage du platine dans le chloroplatinate.

- I. 0^{gr},2325 de matière ont donné 0^{gr},047 de platine, soit... 20.21 %
- II. 0^{gr},2972 de matière ont donné 0^{gr},059 de platine, soit... 19,85

La théorie exige :

Platine 20.02 %

Nous nous sommes assurés par des expériences directes que cette transformation du corps bleu en phénosafranine avait lieu sans addition ni élimination de matière, et sous la seule action d'une élévation de température.

Ce changement qui nous paraît être le résultat d'une transposition moléculaire, montre clairement que dans les conditions où nous nous sommes placés, ce n'est pas l'indamine qui a pris naissance, mais bien un corps contenant tous les éléments de la phénosafranine.

En répétant la même expérience, avec 2 molécules d'aniline pour 1 molécule de paraphénylène diamine, nous avons constaté la formation de ce même corps bleu mais en quantité beaucoup plus considérable que dans le premier cas.

Il semblerait, d'après cela, que, quelles que soient les proportions relatives des corps en présence, la réaction s'effectue toujours entre 1 molécule de paraphénylènediamine et 2 molécules d'aniline, pour aboutir à des rendements qui sont maximum par

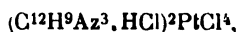
rapport à la paraphénylènediamine, lorsque cette condition est réalisée.

En raison de l'extrême rapidité avec laquelle le composé bleu se transforme en phénosafranine, il nous a été impossible de le purifier et de l'analyser.

Pour essayer de nous rendre compte de la constitution de ce corps, nous l'avons soumis à l'action hydrogénante d'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique dilué, en opérant à basse température.

Dans ces conditions, le composé bleu se dédouble en aniline qui reste en solution, et en une nouvelle substance, précipitable par le sel marin, qui se comporte comme une leucobase. Elle se transforme en effet, par oxydation lente à l'air, en une base dont le chlorhydrate est soluble dans l'eau avec une coloration rouge, beaucoup moins intense et moins vive que celle de la phénosafranine.

Le chlorhydrate de cette base cristallise dans l'eau en fines aiguilles d'un rouge violacé, il se combine au tétrachlorure de platine en donnant naissance à un chloroplatinate répondant à la formule



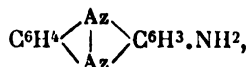
I. 0^{gr}, 1595 de matière ont donné 0^{gr}, 0395 de platine, soit... 24.7 %

II. 0^{gr}, 320 de matière ont donné 0^{gr}, 080 de platine, soit.... 25.0

La théorie exige :

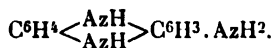
Platine 24.5 %

Cette nouvelle base offre des réactions et des propriétés chimiques identiques à celles que fournissent la diamidophénazine et la diméthylamidophénazine, nous sommes donc autorisés à la considérer comme une amidophénazine, et à la représenter par la formule :



sans nous prononcer sur son genre d'isomérie.

Traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique dilué, cette base se décolore en fixant H^2 et en fournissant une leucobase



Corps très altérable et difficile à obtenir dans un état de pureté suffisant pour l'analyse.

De même qu'il nous a été possible de dédoubler le corps bleu

en aniline et en leucoamidophénazine, nous avons pu, par une voie inverse, reconstituer ce même corps bleu.

En oxydant à basse température la leucoamidophénazine en présence d'un sel d'aniline, nous avons constaté la formation du composé bleu signalé plus haut, et le changement de ce composé en phénosafranine, sous l'influence de la chaleur.

Nous avons caractérisé cette dernière par l'analyse de son chloroplatinate

0^{gr},2135 de matière ont donné 0^{gr},0432 de platine, soit..... 20.2 %

La théorie exige :

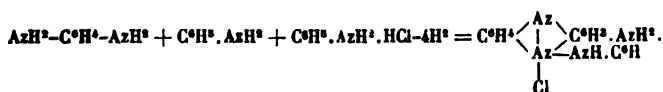
Platine 20.02 %

Cette transformation de la leucoamidophénazine en phénosafranine, par oxydation en présence d'un sel d'aniline, démontre l'existence du groupement phénazinique dans la molécule safraninque.

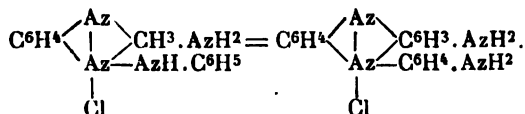
L'ensemble des résultats que nous a fournis l'étude du composé bleu, nous permet d'établir la théorie de la formation de la phénosafranine, et une formule de constitution basée sur les faits que nous venons de relater.

Nous pouvons, en effet, représenter la série des réactions que nous avons observées par les formules suivantes :

1° Formation du composé bleu.

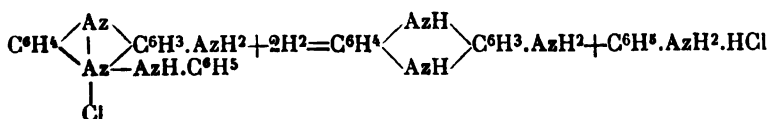


2° Transformation du composé bleu en safranine.

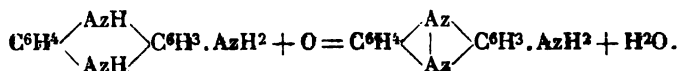


Ce changement est tout à fait comparable à celui qui donne naissance à l'amidoazobenzol à partir du diazoamidobenzol.

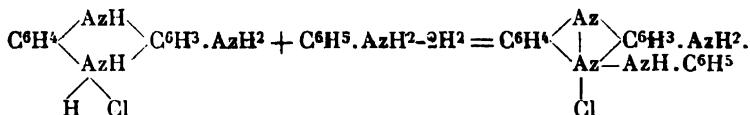
3° Dédoublément du composé bleu sous l'influence de l'hydrogène.



Par oxydation lente à l'air, la leucoamidophénazine régénère l'amidophénazine



4° *Formation de la phénosafranine par oxydation de la leucoamidophénazine en présence de l'aniline.*



Ce dernier composé donne par transposition moléculaire la phénosafranine, ainsi que le montre l'équation (2).

Nous arrivons ainsi par des considérations théoriques basées sur des faits d'expérimentation, à une formule de constitution de la phénosafranine (1). Cette formule satisfait à toutes les conditions de formation du corps qu'elle représente. Elle explique l'isomérisie des diméthylphénosafranines et rend compte de cette particularité, que toutes les monamines primaires ne sont pas aptes à fournir des safranines.

Nous ajouterons en terminant que nous avons découvert un nouveau mode de formation des safranines substituées, basé sur l'emploi de la nitrosodiméthylaniline, ainsi qu'une nouvelle méthode de préparation des phénazines et amidophénazines, en partant des monamines secondaires aromatiques, telles que diphenylamine et dicrésylamine.

Nous nous réservons l'étude de ces réactions.

Faculté des sciences de Lyon, 7 août 1887.

**N° 136. — Sur l'oxydation de l'argent ;
par M. H. LE CHATELIER.**

L'oxydation de l'argent dégage une quantité de chaleur notable; 14 calories pour une molécule d'oxygène (22^{lit}, 22) d'après les déterminations de Thomsen. Cette oxydation devrait donc pouvoir se produire directement comme cela a lieu pour la plupart des autres métaux. Jusqu'ici néanmoins on n'a pas réussi à l'obtenir. L'argent semble présenter à ce point de vue une anomalie qui méritait

(1) Cette formule à laquelle nous avons été conduits par l'examen attentif des faits, a été proposée pour la première fois par O. Witt (*Ber. D. ch. G.*, t. 19, p. 3121).

d'être étudiée de plus près. Ce sont en effet les exceptions semblables dont l'étude jette le plus grand jour sur les lois générales des phénomènes physiques, soit qu'à la suite de recherches plus approfondies, les faits se trouvent en réalité être d'accord avec les lois antérieurement énoncées qui en reçoivent ainsi une vérification précieuse ; soit qu'au contraire le désaccord entre les faits et la théorie établie d'une façon certaine oblige à modifier l'énoncé de ces lois de façon à en augmenter le degré de généralité.

Voyons quelles sont les conséquences auxquelles conduisent les lois générales des équilibres chimiques dans le cas de l'oxyde d'argent. La décomposition de ce corps doit obéir aux lois de la dissociation ; à chaque température, l'oxydation du métal ou la décomposition de l'oxyde est limitée par une tension fixe de l'oxygène ; cette tension, comme pour tous les composés exothermiques, croît avec la température ; elle varie suivant une fonction exponentielle de la température ; de telle sorte que dans la majeure partie de l'échelle des températures, elle est tellement petite ou tellement grande qu'elle échappe à nos procédés habituels de mesure. L'observation de cette tension ne sera possible que dans un intervalle assez restreint de part et d'autre de la température pour laquelle elle est égale à la pression atmosphérique. Cette dernière température peut être calculée en fonction de la chaleur latente L de dissociation au moyen de la formule $\frac{T}{L} = 0,023$, dont

le degré d'approximation ne dépasse pas 10 0/0. On trouve ainsi en prenant $L = 44$ calories. pour $t = T - 273$ la valeur 327 avec une erreur en plus ou en moins de 60°.

Mais cette conséquence de la théorie peut ne pas être immédiatement vérifiable par l'expérience ; car toute réaction chimique possible ne se produit pas nécessairement ; cela n'arrive qu'au-dessus d'une certaine température minima qui est très variable d'un système à un autre. Pour que l'hydrogène et l'oxygène par exemple commencent à se combiner il faut une température d'au moins 500°. L'oxydation directe de l'argent ne pourrait se faire qu'à une température supérieure à celle calculée plus haut ; cela expliquerait pourquoi on n'a jamais réussi à oxyder ce métal sous la pression atmosphérique. Certaines théories sur les équilibres chimiques conduisent à penser que pour deux réactions inverses cette température minima nécessaire doit être la même, que par exemple l'oxydation de l'argent, et la décomposition de l'oxyde doivent simultanément devenir possible. Or, on sait que l'oxyde d'argent commence à se décomposer vers 250°, c'est donc au-

dessus de cette température qu'il fallait chercher à oxyder l'argent vers 300°, par exemple.

J'ai enfermé dans un tube en verre dur 1 gramme d'argent précipité parfaitement pur et une certaine quantité de permanganate de potasse destiné à fournir l'oxygène et séparé de l'argent par un tampon de verre filé. Dans ces conditions, l'oxydation de l'argent est très nette à la température de 300°, tant que la pression de l'oxygène dégagé dépasse quinze atmosphères; elle se reconnaît immédiatement à la couleur noire de l'oxyde. La quantité de métal oxydé croît pendant plusieurs jours, mais je n'ai jamais pu arriver à la rendre complète. La plus forte proportion d'argent oxydé et immédiatement soluble dans l'acide sulfurique étendu a été de 0^{rs},5 sur 1 gramme.

Ces expériences montrent donc bien que l'argent est directement oxydable comme les autres métaux et ne présente à ce point de vue aucune anomalie particulière.

Le chiffre de quinze atmosphères à 300° est une limite supérieure et la tension de dissociation de l'oxyde à cette température. J'ai cherché à contrôler ce nombre par l'étude directe de la décomposition de l'oxyde d'argent. La réaction est extrêmement lente, ce qui rend les expériences précises fort délicates; la pression a continué à croître pendant trois jours pour se fixer ensuite aux environs de dix atmosphères. La valeur exacte de la tension cherchée est donc comprise entre ces deux limites extrêmes dix et quinze atmosphères.

Ce nombre est bien plus élevé que celui prévu par un calcul développé plus haut; si l'on admet l'exactitude de la loi que j'ai énoncée, on est conduit à penser que la chaleur latente de dissociation de l'oxyde d'argent déterminée par Thomsen est trop forte et doit être réduite de 15 à 20 0/0 de sa valeur.

La lenteur des réactions éprouvées par l'oxyde d'argent permettait de prévoir que sa température de décomposition rapide serait notablement supérieure à sa température de dissociation sous la pression atmosphérique, laquelle doit être comprise entre 150 et 200°, en la calculant d'après les observations faites à 300°. J'ai trouvé que cette température de décomposition rapide était comprise entre 400 et 450°. Ce qui donne un écart de 200 à 300° entre les deux températures correspondantes, c'est-à-dire supérieur à ceux que l'on observe habituellement.

Les considérations que j'ai développées pour l'argent sont applicables à tout autre métal censé inoxyidable, mais dont l'oxyde peut être décomposé par la chaleur, au platine par exemple. Je

suis convaincu qu'en se plaçant dans des conditions de température et de pression convenables on oxyderait directement ce métal comme l'argent, mais l'expérience sera plus difficile à réaliser parce qu'il faudra opérer à une température beaucoup plus élevée, voisine de 1000°.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Action de l'iode sur le réalgar : iodosulfure d'arsenic ; R. SCHNEIDER [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 34, p. 505].

— Dans une note antérieure (*Bull.*, t. 30, p. 311), l'auteur a indiqué le mode de formation d'un iodosulfure d'arsenic par la fusion d'un mélange d'iode et de réalgar. Cet iodosulfure a pour composition AsI^3, As^2S^3 . Il présente les propriétés suivantes :

C'est une masse vitreuse, amorphe, d'un rouge rubis. Il commence à se ramollir vers 100°, puis se liquéfie à plus haute température, entre en ébullition et distille avec décomposition partielle. Il est complètement insoluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, ainsi que dans l'iodure d'éthyle et dans l'alcool amylique.

L'eau bouillante l'attaque lentement, avec mise en liberté d'iodure d'arsenic et d'acide iodhydrique ; l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'eau régale le décomposent à l'ébullition, avec formation d'iode et de chlorure d'iode.

L'iodosulfure d'arsenic se dissout dans la potasse et dans l'ammoniacale, en donnant des solutions incolores, ou à peine jaunâtres, d'où les acides dilués précipitent du trisulfure d'arsenic, en laissant en solution de l'iodure d'arsenic. Traitée par le nitrate d'argent, la solution ammoniacale d'iodosulfure d'arsenic donne un précipité d'iodure, de sulfure et d'arsénite d'argent.

Lorsque, au lieu de faire réagir l'iode sur le réalgar par fusion, on traite le réalgar par une solution sulfocarbonique d'iode, on obtient une solution brune qui, soumise à l'évaporation, laisse déposer successivement de l'iodure d'arsenic, puis du soufre.

Sur la solubilité du gypse dans les solutions de sels ammoniacaux ; S. COHEN [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 43.] — Voici les conclusions de ce mémoire, où l'on trouvera de nombreux résultats numériques.

La solubilité du gypse est plus grande dans les sels ammoniacaux que dans l'eau pure ; elle est la plus forte dans l'acétate, un peu moindre dans le nitrate, plus faible encore dans le chlorhydrate, minima dans le sulfate.

Si l'on étudie l'action de la concentration d'un sel ammoniacal en particulier, on arrive aux résultats suivants : avec le nitrate et le chlorhydrate d'ammoniaque, la solubilité du gypse augmente d'abord et diminue ensuite, à mesure que diminue la concentration des solutions salines ; avec le sulfate d'ammoniaque, au contraire, la solubilité du gypse diminue avec la concentration du sel. La cause de cette différence d'action des sels ammoniacaux doit être attribuée à la possibilité de doubles décompositions entre le gypse et les sels employés : le sulfate d'ammoniaque élèverait la solubilité du gypse, par suite de la formation d'un sulfate double, plus soluble.

AD. F.

Indium et gallium comme agents de transmission des halogènes ; C. WILLGERODT [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 142.] — Il ressort des expériences de l'auteur que l'indium et le gallium doivent être ajoutés à la liste des agents de transmission des halogènes, qu'il a fait connaître dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 47, p. 386). L'indium facilite la formation des produits de substitution chlorés de la benzine ; le gallium facilite à la fois l'addition et la substitution de ce métalloïde.

AD. F.

Contribution à la chimie du manganèse et du fluor ; O. T. CHRISTENSEN [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 57-82] (1). — ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES OXYDES SUPÉRIEURS DE MANGANÈSE. — Dans son mémoire sur l'existence du perchlorure de manganèse et ses congénères du brome et de l'iode (2), Nicklès a obtenu, par l'action du gaz chlorhydrique sec sur un mélange refroidi d'éther et de peroxyde de manganèse, une solution d'un vert foncé, passant au violet par l'addition d'un excès

(1) Voir même sujet, *Bull.*, t. 46, p. 649.

(2) *Ann. Chim.* (4), t. 5, p. 161.

d'éther, et qui renfermerait une combinaison de tétrachlorure de manganèse, d'éther et d'eau, ayant pour composition



Il faut observer toutefois que les analyses de Nicklès ont porté sur la totalité du chlore contenu dans la liqueur, aussi bien sur le chlore simplement dissous dans l'éther, à l'état d'acide chlorhydrique libre, que sur le chlore réellement combiné au manganèse : on peut donc soupçonner d'inexactitude la formule proposée par Nicklès.

Si l'on traite par un courant de chlore du peroxyde de manganèse pur, en suspension dans de l'éther absolu, en ayant soin de refroidir le mélange par un courant d'eau et en évitant d'opérer à une lumière trop vive, on voit l'éther se colorer en jaune, puis en un violet intense, presque noir : si l'on prolonge l'action du chlore, il se fait une réduction, et il se dépose du chlorure manganoux. La solution violette, séparée par décantation du précipité manganique, laisse bientôt déposer du chlorure manganoux, en se décolorant presque complètement. Il est à remarquer que cette expérience fournit toujours une liqueur violette, et non, comme l'avait observé Nicklès avec l'acide chlorhydrique, une liqueur verte ou violette, suivant la proportion d'éther employée : on peut supposer que, dans le cas où l'on emploie l'acide chlorhydrique, c'est l'eau mise en liberté dans la réaction qui produit la coloration verte. Cette hypothèse est confirmée par la réaction suivante : on agite de l'éther absolu avec de l'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19; on obtient ainsi deux couches liquides, constituées, l'une par une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther humide, l'autre par une solution d'éther dans l'acide chlorhydrique aqueux; si l'on sépare ces deux couches et qu'on les traite isolément par du bioxyde de manganèse, on voit immédiatement le liquide aqueux se colorer en vert, et le liquide éthéré se colorer en violet. Il est donc vraisemblable que le chlore et l'acide chlorhydrique, en réagissant sur un mélange d'éther et de peroxyde de manganèse, donnent une seule et même combinaison, qui est violette à l'état anhydre, et verte à l'état hydraté. Reste à établir la formule de cette combinaison.

A cet effet, la liqueur verte, préparée suivant les indications de Nicklès, en traitant par l'acide chlorhydrique sec un mélange de bioxyde de manganèse et d'éther absolu, à une température voisine de 0°, est versée peu à peu dans une solution étendue d'iodure de potassium : le chlore actif de la combinaison manganique déplace une quantité équivalente d'iode, qui se dissout dans l'excès

d'iodure de potassium, tandis que l'éther se dissout lui-même dans l'eau. On n'a donc plus qu'à doser successivement l'iode libre, par l'hyposulfite de sodium, puis le manganèse, par précipitation, pour obtenir le rapport entre le nombre des atomes de manganèse et celui des atomes de *chlore actif* existant dans la combinaison. Ce rapport a été trouvé constamment égal à l'unité. On déduit de là que le chlorure de manganèse, préparé d'après la méthode de Nicklès, a en réalité pour composition Mn^2Cl^6 .

Si, au lieu d'opérer à 0°, on effectue à — 10° la réaction de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'éther et de bioxyde de manganèse, on voit la quantité du chlore actif existant en combinaison augmenter considérablement : son rapport à celui du manganèse atteint 1,5.

En substituant, dans les préparations précédentes, l'oxyde manganique Mn^2O^3 au peroxyde MnO^2 , on obtient exactement les mêmes résultats.

Des faits qui précèdent, on peut donc conclure, en résumé, que les produits qui prennent naissance par l'action simultanée de l'éther et du gaz chlorhydrique sur les oxydes supérieurs de manganèse Mn^2O^3 et MnO^2 , à la température ordinaire, sont identiques entre eux, et paraissent renfermer le chlorure Mn^2Cl^6 en combinaison avec de l'éther. Quant au chlorure MnCl^4 , son existence est probable à de très basses températures.

ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE SUR LES OXYDES SUPÉRIEURS DE MANGANÈSE. — *Fluorure manganique* $\text{Mn}^2\text{F}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — Berzélius avait autrefois obtenu ce sel, qu'il n'avait pas analysé, en dissolvant dans l'acide fluorhydrique la manganite naturelle. On le prépare à l'état de pureté en dissolvant à chaud le bioxyde de manganèse pur dans l'acide fluorhydrique pur : le peroxyde n'est attaqué que très lentement et très difficilement ; on n'a plus ensuite qu'à filtrer sur de la mousse de platine et à évaporer à cristallisation. On obtient finalement de petits cristaux d'un rouge brun, qui paraissent se décomposer lentement dans l'air sec, et plus rapidement à la température de 100°.

Manganifluorure de potassium $4\text{KFl}.\text{Mn}^2\text{F}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel peut être préparé par voie humide ou par voie sèche. Par voie humide, on dissout dans l'acide fluorhydrique l'oxyde manganoso-manganique, ou le peroxyde de manganèse, et on traite la solution par un excès de fluorure de potassium. On obtient ainsi un précipité cristallin rougeâtre, ayant la composition ci-dessus. Par voie sèche, on fond au creuset de platine un mélange de peroxyde de manganèse (5^{gr}) et de fluorure acide de potassium (25-30^{gr}) ; la

masse fondue est lavée, après refroidissement, à l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que le liquide de lavage se colore en brun : le résidu, séché à 100°, présente la même composition que ci-dessus ; le produit obtenu est seulement moins bien cristallisé.

Ce manganifluorure de potassium, qui est dans la série du manganèse l'analogue de la cryolithe $4\text{NaFl}.\text{Al}^2\text{Fl}^6$ dans la série de l'aluminium, se décompose par l'eau, lentement à la température ordinaire, rapidement à chaud, avec dépôt d'oxydes supérieurs de manganèse.

L'acide chlorhydrique concentré le dissout en un liquide foncé. L'acide nitrique dilué donne une solution jaune-rougeâtre qui laisse, à l'ébullition, déposer un précipité brunâtre, tandis qu'une partie du manganèse reste en solution. L'acide sulfurique concentré le dissout en un liquide violet, qui passe au rouge par addition d'eau. L'acide phosphorique donne une solution violacée, qui laisse à chaud déposer un précipité brunâtre. Les acides oxalique et tartrique fournissent des liqueurs brunâtres, qui se décomposent à chaud, avec dégagement d'acide carbonique. Une solution chlorhydrique d'eau oxygénée le dissout peu à peu avec dégagement d'oxygène.

Chauffé à 100°, ce manganifluorure ne perd pas d'eau ; il fond seulement en une masse brune cristalline. Il est sans aucun doute identique avec celui auquel Nicklès avait attribué la formule $2\text{KFl}.\text{MnFl}^4$. On ne peut établir sa formule véritable qu'en la déduisant du rapport du fluor actif au manganèse, déterminé par le même procédé que le rapport du chlore actif au manganèse dans le chlorure décrit plus haut.

AD. F.

Contribution à la chimie du manganèse et du fluor ; O. T. CHRISTENSEN [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 161-181]. — *Chromifluorures de potassium* : 1° $6\text{KFl}.\text{Cr}^2\text{Fl}^6$. — On chauffe au creuset de platine jusqu'à fusion tranquille un mélange d'hydrate chromique bien desséché et de fluorure acide de potassium en excès ; on laisse refroidir lentement, et on lave la masse avec de l'eau aiguisée d'acide fluorhydrique. Il reste pour résidu une belle poudre cristalline verte, répondant à la formule ci-dessus : ce corps est insoluble dans l'eau et ne s'altère pas par l'ébullition avec du carbonate de sodium.

2° $4\text{KFl}.\text{Cr}^2\text{Fl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On dissout de l'hydrate chromique dans de l'acide fluorhydrique ; on filtre, et on précipite par une solution de fluorure de potassium pur : on voit se déposer un beau sel vert, ayant la composition ci-dessus, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Ferrifluorure de potassium $4\text{KFl} \cdot \text{Fe}^2\text{Fl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On le prépare en fondant un mélange d'hydrate ferrique et de fluorure acide de potassium, et en lavant ensuite la masse à l'acide fluorhydrique faible. C'est une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau. Sa solution ne donne pas de coloration avec le sulfocyanate de potassium, si ce n'est en présence d'acide chlorhydrique ; elle donne, par le chlorure de baryum et par l'acétate de plomb, des précipités blancs.

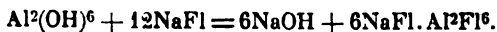
Manganifluorure d'ammonium $4\text{AzH}^4\text{Fl} \cdot \text{Mn}^2\text{Fl}^6$. — On dissout à chaud de l'oxyde manganique Mn^2O^3 dans de l'acide fluorhydrique ; on filtre sur du platine, on concentre la solution, et on l'additionne d'une solution de fluorure d'ammonium. Il se produit, au bout de quelque temps, le dépôt d'une poudre rouge, cristalline, qu'on purifie par des lavages à l'acide fluorhydrique faible. La solution fluorhydrique de ce sel donne, avec le chlorure de baryum, un précipité rouge pâle, et avec les chlorures de calcium et de strontium des précipités d'un rouge sale.

Manganifluorure de sodium $4\text{NaFl} \cdot \text{Mn}^2\text{Fl}^6$. — Même préparation que pour le sel précédent. Poudre cristalline rouge, formée de lamelles rectangulaires très peu solubles dans l'acide fluorhydrique faible. Ses réactions sont semblables à celles du précédent.

Manganifluorure d'argent $2\text{AgFl} \cdot \text{Mn}^2\text{Fl}^6 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On dissout dans de l'acide fluorhydrique du carbonate d'argent récemment précipité, et on mélange cette solution avec une solution de fluorure manganique ; puis on concentre le tout par évaporation. On obtient ainsi un dépôt de cristaux presque noirs, qui perdent à 100° la majeure partie de leur eau de cristallisation.

Manganifluorure chloropurpuréocobaltique. — Lorsqu'on mélange des solutions de fluorure manganique et de chlorure chloropurpuréocobaltique, on obtient un dépôt cristallin qui, lavé à l'acide fluorhydrique faible et séché à l'abri de l'air et de la lumière, apparaît formé de lamelles rectangulaires. Ce composé se détruit par l'acide chlorhydrique, avec régénération de chlorure chloropurpuréocobaltique : on ne l'a pas obtenu suffisamment pur pour pouvoir établir sa composition avec certitude.

Action des hydrates du groupe de l'alumine sur le fluorure de sodium. — On sait, d'après Berzélius, que lorsqu'on fait digérer de l'hydrate d'aluminium avec une solution de fluorure de sodium, l'alumine se convertit peu à peu en cryolithe, suivant l'équation



D'autre part, Schuch a démontré, en 1862, que l'on peut effec-

tuer la réaction inverse en faisant bouillir un mélange de cryolithe et de lessive de soude à 36°B ; mais cette dernière réaction n'est jamais totale : on atteint une limite qui, suivant l'auteur du présent mémoire, varie avec la proportion des corps mis en présence, et surtout avec la concentration des solutions. Il était intéressant d'étudier l'action des autres hydrates du groupe de l'alumine sur le fluorure de sodium : l'auteur a constaté que les hydrates ferrique, chromique et manganique n'exercent aucune action sur le sel.

AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du brome sur l'urée; A. SMOLKA (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 64). — L'auteur a étudié l'action du brome sur l'urée, en variant les conditions expérimentales, dans le but d'obtenir des dérivés de substitution de ce corps. Il n'est pas arrivé au résultat cherché.

Une solution alcoolique concentrée d'urée, additionnée goutte à goutte de brome, molécule pour molécule, fournit par évaporation au bain-marie un résidu formé presque exclusivement de bromure d'ammonium.

L'urée, traitée à l'état sec par 1 molécule de brome, à la température ordinaire, se dissout avec élévation de température et dégagement de gaz renfermant de l'azote libre. Le produit, chauffé au bain-marie jusqu'à disparition de brome libre, donne un résidu jaune-brun, soluble dans l'eau chaude : la solution aqueuse, filtrée à chaud, laisse par refroidissement déposer de l'acide cyanurique. Les eaux-mères renferment du bromure d'ammonium et de l'acide bromhydrique. D'après les proportions relatives de ces divers produits, on peut formuler la réaction de la manière suivante :



Enfin, si l'on chauffe en tubes scellés un mélange d'urée et de brome, molécule pour molécule, on observe qu'à 90-100°, il reste du brome inaltéré; à 120°, celui-ci disparaît. On constate de la pression à l'ouverture des tubes, et l'on obtient finalement un produit brun renfermant du bromure d'ammonium et de la cyanélide.

AD. F.

Synthèse de la cyaphénine; P. ELASON [*J. f. pr. Ch.*, (2) t. 35, p. 82]. — Lorsqu'on traite le chlorure cyanurique

(CAzCl)³, en solution dans l'éther pur et sec, par la quantité correspondante de monobromobenzine, en présence de sodium, le métal est rapidement attaqué : quand la réaction paraît terminée, on filtre et on chasse l'éther par évaporation ; le résidu se prend en une masse cristalline, qu'on lave à l'eau, et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique et enfin dans l'alcool. On obtient ainsi deux composés bien définis.

Le corps le moins soluble dans l'alcool fond, après sublimation, à 130-131° ; il présente la composition et les propriétés de la *cyanphénine*.

Le corps le plus soluble dans l'alcool cristallise en aiguilles fusibles à 136° ; sa composition est celle d'un *chlorure diphenylcyanurique* (C⁶H⁵)²(CAz)³Cl.

Il semble, d'après cette réaction, qu'on doive envisager la cyanphénine comme un tricyanure triphénylique (C⁶H⁵)³(CAz)³.

AD. F.

Action d'un mélange d'iodure d'allyle, d'iodure d'éthyle et de zinc sur l'oxalate d'éthyle ; S. BATAEFF [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 7.]—L'auteur s'est proposé d'étudier l'action d'un mélange d'iodure d'allyle, d'iodure d'éthyle et de zinc sur l'oxalate d'éthyle, pour déterminer si cette réaction donne naissance à de l'éthylallyloxalate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}_5 > \text{C}(\text{OH})\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$, ou bien à un mélange de diéthylloxalate d'éthyle et de diallyloxalate d'éthyle.

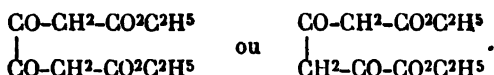
A cet effet, on fait tomber un mélange de 1 molécule d'oxalate d'éthyle, 1 molécule d'iodure d'allyle et 2 molécules d'iodure d'éthyle sur du zinc finement granulé et sec refroidi à 0° ; on abandonne le produit à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on le chauffe au bain-marie pendant dix heures dans un appareil à reflux ; on traite ensuite par l'eau, ce qui détermine une forte élévation de température et un vif dégagement de gaz ; on dissout l'oxyde de zinc au moyen d'acide sulfurique, et on soumet enfin le tout à la distillation : le liquide distillé est épuisé par l'éther, et la solution étherée est séchée et fractionnée au thermomètre.

La première fraction (30-100°) est formée d'un mélange d'éther, d'iodure d'éthyle et de diallyle. Entre 100 et 170°, il passe presque exclusivement de l'*éther diéthylloxalique* ; les fractions comprises entre 170 et 195° renferment un mélange d'éthers diéthylloxalique et diallyloxalique. Enfin, les fractions comprises entre 195 et 225° sont formées en majeure partie d'éther diallyloxalique.

La conclusion de ce travail est donc que l'action d'un mélange d'iodure d'allyle, d'iodure d'éthyle et de zinc sur l'oxalate d'éthyle, fournit un mélange de diéthylloxalate d'éthyle et de diallyloxalate d'éthyle, sensiblement en proportions moléculaires, sans éther éthylallyloxalique.

AD. F.

Action de l'éther chloracétique et du zinc sur l'éther oxalique; R. FITTIG et C. DAIMLER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 202). — Quand on chauffe ensemble au bain-marie pendant plusieurs jours 1 molécule d'éther oxalique, 2 d'éther chloracétique et du zinc, il se forme une masse brune qui, par addition d'eau, précipite un corps brun amorphe. C'est une combinaison zincique qui, décomposée par l'acide sulfurique et agitée avec l'éther, donne, outre une grande quantité d'une huile épaisse, des cristaux incolores de formule $C^{10}H^{14}O^6$. Une étude plus approfondie conduit à leur assigner une des deux formules



Cet éther est appelé éther kétipique (abréviation de kétoadipique). Il se dissout très facilement dans les dissolvants chauds, peu quand ils sont froids. Il fond à 76-77°. Il contient bien deux carbonyles, car, avec la phénylhydrazine, il donne la combinaison $C^6H^4(Az^2C^6H^6)^2 = (CO^2C^2H^5)^2$, qui est insoluble dans l'éther.

Le brome donne un dérivé tétrabromé qui, partiellement saponifié, se transforme en acide dibromé.

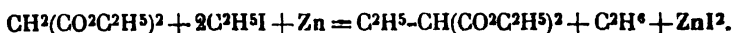
Les acides concentrés donnent avec l'éther de l'acide kétipique libre. C'est un corps très instable dont on n'a pas pu préparer les sels à l'état de pureté. L'acide kétipique fortement chauffé perd CO^2 , et donne un liquide bouillant à 78-79°, d'une odeur très forte ressemblant à celle de la quinone.

Quant à l'huile obtenue en même temps que l'acide kétipique, l'auteur la croit identique à l'éther oxalacétique déjà décrit par Wislicenus.

L. BV.

Action combinée de l'iodure d'éthyle et du zinc sur l'éther malonique; C. DAIMLER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 203). — On chauffe au réfrigérant ascendant 1 molécule d'éther malonique avec deux d'iodure d'éthyle et du zinc granulé. Il se produit un vif dégagement gazeux, et la masse devient solide et cristalline. Après addition d'eau, il se sépare un liquide

qu'on distille dans la vapeur d'eau. C'est de l'éther éthylmalonique; le rendement atteint 90 0/0 du rendement théorique.



On obtient le sel de baryum par l'ébullition de l'éther avec de l'hydrate de baryum. Les propriétés de l'acide et celles du sel d'argent sont d'accord avec les données de Conrad et des autres : l'accord n'est pas aussi complet pour le sel barytique.

Le sel neutre, qui est insoluble dans l'eau, décomposé par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, donne naissance à un sel acide, très soluble dans l'eau chaude, qui cristallise par refroidissement. Chauffé au-dessus de 100°, il se transforme en butyrate de baryum.

Quand on emploie 4 molécules de $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, on obtient quantitativement l'éther diéthylmalonique.

L. BV.

Sur l'éther acétique obtenu par l'action de l'acétate d'argent sur l'acétate de tétrabromodiallylcarbinol; W. DIEFF [*J. f. pr. Chem.* (2), t. 35, p. 17]. — M. Saytzeff a obtenu (*Bull.*, t. 27, p. 448), par l'action de l'acétate d'argent sur l'acétate de tétrabromodiallylcarbinol



un éther acétique, qu'il a envisagé comme l'éther d'un alcool pentatomique $\text{C}^7\text{H}^{11}(\text{OC}^2\text{H}_3\text{O})^5$.

L'auteur du présent mémoire a repris l'étude de ce composé, qui présente bien la composition centésimale et les propriétés indiquées par Saytzeff; mais le dosage de l'acide acétique dans ce produit démontre qu'on doit l'envisager comme l'éther triacétique du premier anhydride d'un alcool pentatomique, et lui attribuer la formule $\text{C}^7\text{H}^{11}\text{O}(\text{O}.\text{C}^2\text{H}_3\text{O})^3$.

AD. F.

Action des alcoolates métalliques sur un mélange d'éthers-acides et d'alcools; J. PURDIE (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1554). — Lorsque l'on fait réagir sur le fumarate, l'oxalate ou le cinnamate d'éthyle en solution méthyllique, une petite quantité de méthylate de sodium, on obtient des éthers méthylliques en quantité considérable, relativement au poids de méthylate de sodium employé. Ainsi :

10 grammes de cinnamate d'éthyle, dissous dans l'alcool méthyllique et additionnés de 0^{gr},10 de sodium transformé en méthylate, donnent 7^{gr},7 de cinnamate de méthyle; de même 20 grammes

d'oxalate d'éthyle, 45 grammes d'alcool méthylique et 0^{sr},02 de sodium, donnent 13 grammes d'oxalate de méthyle. Bien que le mécanisme de la réaction ne soit pas complètement élucidé, l'influence du sodium est manifeste.

Ainsi, mélange-t-on 50 grammes d'acétate d'amyle, 36 grammes d'alcool éthylique et 0^{sr},09 de sodium, on observe que 38,5 0/0 de l'acétate d'amyle sont transformés en éther éthylique.

Si l'on n'ajoute pas de sodium, la transformation ne porte que sur 6,8 0/0.

Dans le cas d'un mélange de 50 grammes d'acétate d'éthyle, 100 grammes d'alcool méthylique et 0^{sr},65 de sodium, 44,7 0/0 de l'acétate d'éthyle sont transformés en acétate d'amyle.

Si l'on n'emploie pas de sodium, on n'obtient en éther amylique que 6,7 0/0 de l'acétate d'éthyle employé.

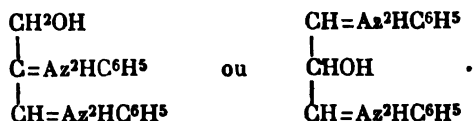
Les mêmes réactions s'observent avec l'alcool méthylique.

CH. C.

Oxydation des alcools polyatomiques; E. FISCHER et J. TAFEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1088). — On n'a pas jusqu'ici obtenu par l'oxydation des alcools polyatomiques autre chose que des acides. Les auteurs ont obtenu des corps qui doivent être des alcools-aldéhydes ou des alcools acétoniques, qui fixent 2 molécules de phénylhydrazine. Les auteurs proposent le nom générique d'*osazone* pour ces nouvelles combinaisons.

Phénylgycérosazone. — On chauffe au bain-marie, pendant quinze à vingt minutes, 50 grammes de glycérine et 100 d'acide nitrique de densité 1,18. La réaction une fois commencée se continue toute seule avec vivacité. On refroidit le mélange, on sature l'excès d'acide par une lessive de soude et on ajoute un peu d'urée pour faire disparaître les vapeurs nitreuses. La liqueur résultant de ces différents traitements réduit très fortement la liqueur de Fehling; son pouvoir réducteur correspond à 4^{sr},3 de glucose. On ajoute ensuite 50 grammes de chlorhydrate de phénylhydrazine et 75 grammes d'acétate de sodium cristallisé. Il se sépare une huile brun rouge qui, abandonnée au froid un ou deux jours, devient une masse pâteuse. On la traite par la benzine froide, qui ne dissout que l'excès de phénylhydrazine, et on fait cristalliser le précipité dans la benzine bouillante. On a ainsi la phénylgycérosazone qui fond à 131° et se décompose vers 170°. Elle est très peu soluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone et l'acide acétique. Elle réduit à chaud la liqueur de

Fehling. On ne peut lui donner que l'une des deux constitutions :



Les auteurs penchent pour la première formule à cause de la ressemblance du corps avec les dérivés hydraziniques des α -diacétones, du glyoxal, du benzile, de l'acide dioxytartrique, qui donnent des corps colorés comme lui, tandis que l'acétonylacétone et autres γ -acétones donnent des dérivés incolores qui se rattachent au pyrazol.

Phénylérythrosazone. — On opère sur l'érythrite comme sur la glycérine. On obtient une substance jaune rouge fondant à 166-168°, qui réduit la liqueur de Fehling.

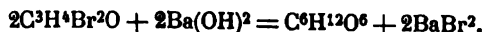
La dulcite donne aussi un dérivé analogue, mais il en est tout autrement de l'isodulcite.

Isodulcite. — Elle perd facilement de l'eau pour donner l'isodulcitane. Les auteurs comparent l'isodulcite à l'hydrate de chloral, à l'hydrate d'acide glyoxylique et d'acide mésoxalique; aussi sont-ils certains que l'isodulcite n'est pas un alcool hexatomique, mais un alcool aldéhydrique ou acétonique. Ils croient même qu'elle n'est autre qu'un dérivé méthylé de l'arabinose étudiée par Kiliani, qui a pour formule $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$. Le nom d'isodulcite doit donc être rejeté.

L'isodulcite elle-même réagit très facilement sur la phénylhydrazine en donnant des cristaux jaunes, qui fondent à 180° quand on les chauffe rapidement, qui se décomposent quand on les chauffe trop lentement.

Quant à la quercite, qu'on range dans les alcools pentatomiques, elle appartient certainement à la série aromatique.

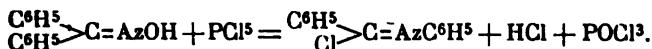
Dans le but d'arriver à la synthèse d'un sucre, M. E. Fischer a traité par l'eau de baryte le dibromure d'acroléine; il s'est passé la réaction suivante :



On a préparé le dérivé phénylhydrazinique de la manière habituelle; il semble en tout identique avec la phénylglucosazone. Les auteurs n'osent pas encore affirmer cette identité, mais croient être certains d'avoir, en tous les cas, fait la synthèse d'une matière sucrée $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$.

L. BV.

Contribution à l'étude des combinaisons isonitrosées; E. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1507). — Un précédent travail (*D. ch. G.*, t. 19, p. 988) a démontré que si l'on traite la diphénylacétoxime par le pentachlorure de phosphore, on observe la réaction



L'action de l'eau sur le chlorure obtenu régénère la benzanilide isomère de l'acétoxime primitive.

Cette même réaction se produit en présence de l'acide sulfurique concentré; ainsi, en chauffant pendant quelques instants à 100° un mélange de diphénylacétoxime et d'acide sulfurique en grand excès, on obtient de la benzanilide facile à purifier. Il se forme en même temps de l'acide benzoïque et de l'aniline.

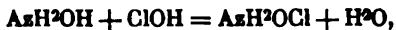
La méthylphénylacétoxime, soumise au même traitement, donne de l'acétanilide.

La benzaldoxime (2,5 p.), traitée par l'acide sulfurique concentré (SO^4H^2 , 10 p.; H^2O , 1. p.) donne de la benzamide et non la formanilide isomérique.

La dioxime du benzile, soumise au même traitement, donne un corps fusible à 110°, tandis que l'action du perchlorure de phosphore sur le benzile, puis de l'eau sur le chlorure obtenu donne un corps fusible à 121°.

CH. C.

Sur les éthers hypochloreux des combinaisons isonitrosées; R. MÖLHAU et C. HOFFMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1504). — Lorsque l'on ajoute à une dissolution d'hydroxylamine une solution d'acide hypochloreux, obtenue en saturant de chlore une lessive de soude à 10 0/0 bien refroidie, on observe un dégagement tumultueux de chlore et d'azote mélangés. On peut admettre qu'il s'est formé l'éther hypochloreux de l'hydroxylamine



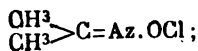
et que celui-ci se décompose à l'état naissant



La quantité d'azote dégagé répond à la théorie.

L'acide hypochloreux, ajouté à une solution aqueuse et saturée d'acétoxime, produit un trouble, et le mélange laisse déposer bientôt des gouttelettes huileuses, d'un bleu intense, mais qu'un excès d'acide hypochloreux peut décolorer. Après lavage et dessic-

cation, on obtient, à l'état pur, l'éther hypochloreux de l'acétoxime



c'est une huile soluble dans l'éther et l'alcool, solidifiable au contact d'un mélange de neige carbonique et d'éther. Elle détone quand on la chauffe brusquement, mais on peut la distiller en prenant quelques précautions; elle bout alors à 134°. Cet éther décompose à chaud les acides iodhydrique et chlorhydrique, en mettant de l'iode ou du chlore en liberté.

En faisant réagir l'acide hypochloreux sur l'acétaldoxime, on obtient une huile incolore, constituant l'éther $\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzOCl}$.

Ce corps se comporte comme le précédent vis-à-vis de l'acide iodhydrique; il détone également sous l'influence d'une brusque élévation de température. CH. C.

Sur l'alcool coccérylique et l'acide coccérique; C. LIEBERMANN et O. BERGAMI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 959).

— L'un des auteurs a déjà retiré de la cochenille une matière cireuse, susceptible de cristalliser, à laquelle il a donné le nom de coccérine. Cette cire, qui est un produit d'exsudation de la cochenille, est constituée par la combinaison de l'alcool coccérylique $\text{C}^{30}\text{H}^{52}\text{O}^2$ et de l'acide coccérique $\text{C}^{31}\text{H}^{53}\text{O}^3$. Cet éther a été décomposé en ses deux éléments; les auteurs les ont étudiés séparément avec grand soin, malgré la difficulté à se procurer la matière première de leur travail.

Ils sont partis de 500 grammes de coccérine pure, qu'ils obtiennent en épuisant les cochenilles par la benzine bouillante.

Leur premier soin a été de préparer des éthers de l'alcool coccérylique.

Diacétate coccérylique. — Ils l'ont obtenu en chauffant à 170°, en tube clos, 2 parties d'alcool coccérylique avec 1 partie d'anhydride acétique pendant deux heures. Après l'ouverture du tube, son contenu est versé dans une solution de soude étendue pour enlever l'excès d'anhydride. On fait bouillir et après refroidissement on épuise le liquide par l'éther. L'alcool coccérylique étant insoluble dans ce dernier, l'éther ne contient que le diacétate, qu'on fait cristalliser en le versant dans l'acétone où il est insoluble. On obtient ainsi une neige cristalline qui fond à 48-50°.

L'éther benzoïque a été préparé de la même manière; il fond à 60-62°. On ne doit pas dédoubler la formule de l'alcool coccérylique, car l'acétate et le benzoate correspondant de l'alcool céty-

lique qui serait son isomère, fondent beaucoup plus bas, à 22 et 30°.

Oxydation de l'alcool coccérylique. — On dissout 5 grammes d'alcool coccérylique dans 75 grammes d'acide acétique cristallisable, et, dans le liquide à l'ébullition, on verse 5 grammes d'acide chromique dissous dans 10 grammes d'acide acétique. On fait bouillir le tout pendant deux ou trois heures au réfrigérant ascendant. Il se dégage beaucoup d'acide carbonique. On élimine l'acide acétique par lavage, et on ajoute de la potasse, qui précipite l'alcool inaltéré dont on se débarrasse par filtration, ainsi que du sesquioxyde de chrome. La liqueur alcaline, traitée par HCl, donne l'acide gras sous forme de précipité. On le redissout dans l'ammoniaque et on précipite par le chlorure de calcium, qui donne un sel de chaux que l'on purifie et d'où l'on retire ensuite l'acide à l'état pur.

Acide pentadécylique $C^{15}H^{32}O^2$. — C'est le produit principal de la réaction; on en obtient 40 0/0 de l'alcool employé. Cet acide fond à 59-60°.

Oxydation de l'acide coccérique. — Cette opération, conduite de la même manière que la précédente, donne environ 60 0/0 d'acide coccérique non attaqué. Là encore le produit principal de l'opération est l'acide pentadécylique; celui-ci fond à 62°.

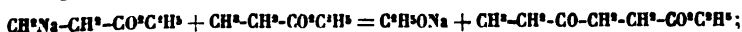
Les auteurs ont préparé les sels de calcium et de baryum. Quant à l'éther méthylrique, ils l'ont obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution alcoolique de l'acide. Il fond à 66-68°.

Le nouvel acide pentadécylique semble différent de ceux de Bouis, Krafft et Thörner, qui fondent à 51-55° et 69-70°. L. BV.

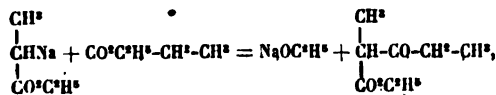
Sur le soi-disant éther propiopropionique;
A. HANTZSCH et **O. WOHLBRÜCK** (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1320). — On a obtenu l'éther acétylacétique par l'action du sodium sur l'éther acétique. Israel, en faisant réagir le sodium sur l'éther propionique, a obtenu un corps qu'il a décrit sous le nom d'éther propionylpropionique $CH^3-CH^2-CO-CH^2-CH^2-CO^2C^2H^5$.

Ce corps n'a aucune des propriétés des acides β -acétoniques; son acide, à l'inverse de l'acide acétylacétique, est stable; ce qui semble en faire un homologue de l'acide lévulique.

On peut comprendre la réaction de deux manières différentes :



ou bien



ce qui en ferait l'acide méthylpropionylacétique. Les auteurs ont entrepris de démontrer la réalité de cette hypothèse.

La solution alcoolique de l'éther, chauffée pendant deux heures au bain-marie avec des morceaux de sodium, permet d'obtenir un rendement de 30 0/0 en éther soi-disant propionylpropionique.

Au contraire, l'éther propionique, en solution dans l'eau alcoolisée et abandonné pendant longtemps avec de l'amalgame de sodium à froid, se transforme en un nouvel acide oxycaproïque.

CH³

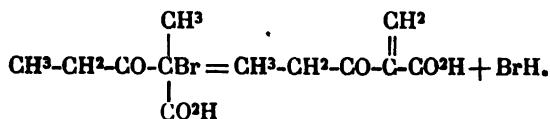
Acide α-méthyl-β-oxylalérianique CH³-CH³-CH(OH)-CH-COOH. — C'est un sirop incristallisable. C'est un produit de réduction de l'acide méthylpropionylacétique. Il est volatil avec la vapeur d'eau. Son sel de soude cristallise à l'état anhydre en petites feuilles. Quand on chauffe ce sel de soude avec une quantité égale de biiodure de phosphore et qu'on traite ensuite par l'eau, on obtient un acide gras de la série CⁿH²ⁿ⁺¹.CO²H. Cette réaction est parallèle à la transformation obtenue par Lautemann, de l'acide lactique en acide propionique.

Acide méthylpropylacétique CH³-CH³-CH³-(CH³)-CH-CO²H. — On extrait cet acide en agitant avec de l'éther la liqueur obtenue par l'acidification du produit de la réaction. On le débarrasse de l'iode par agitation de cette solution étherée avec du mercure. Il distille à 191-194° à la pression de 737 millimètres; son point de fusion est 193°. Il se distingue de l'acide caproïque normal, qui bout à 205°.

Il donne avec le chlorure ferrique une coloration couleur chair.

Son sel de calcium, qui cristallise anhydre, se précipite dans l'alcool absolu.

Revenons à l'éther propionylpropionique. L'acide qu'on en retire donne un dérivé monobromé, susceptible de se décomposer en HBr et un acide qui est probablement l'acide propionylacrylique



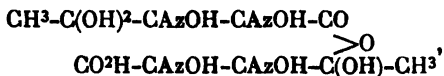
L'acide méthylpropionylacétique donne, avec l'acide nitrique, un dérivé isonitrosé. Un acide β-acétonique, tel que l'acide propionylpropionique, devrait rester inaltéré, ce qui fait que les auteurs maintiennent leur formule.

En faisant l'étude de ces dérivés isonitrosés, les auteurs ont étudié ceux de l'acide lévulique. Ils ont obtenu, par l'action de

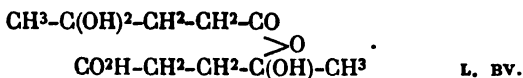
l'acide nitreux sur une solution étherée de cet acide, une poudre blanche à laquelle ils donnent la constitution



En distillant cette substance, il a passé, entre 238 et 241°, un autre corps, dont ils écrivent la formule :



qui dériverait de l'acide :



Procédé facile de préparation des acides gras bromés ; A. MICHAËL [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 33, p. 92]. — La difficulté de préparer des quantités notables d'acides gras bromés est due à la nécessité d'opérer en tubes scellés, à une température élevée, et sur quelques grammes seulement de matière.

On peut, avec l'acide acétique, opérer dans un appareil à reflux, en présence du sulfure de carbone, et préparer ainsi en une seule opération et avec des rendements presque théoriques, plusieurs kilogrammes d'acide monobromacétique. Si l'on cherche à étendre cette dernière méthode aux acides propionique et butyrique, on n'obtient pas trace de dérivés bromés. Mais si, au lieu de partir des acides gras eux-mêmes, on emploie leurs chlorures, et qu'on les chauffe à l'ébullition dans un appareil à reflux avec du sulfure de carbone et la quantité théorique de brome, on obtient aisément les chlorures des acides monobromés; il suffit alors de traiter ces chlorures par l'eau ou par l'alcool, pour les convertir en acides ou en éthers monobromés. On réussit, par cette dernière méthode, à préparer en quelques heures plusieurs centaines de grammes d'acide ou d'éther α -bromobutyrique.

Cette méthode de bromuration, qui donne d'excellents résultats avec les acides gras monobasiques, ne s'applique plus aux acides dibasiques. Ainsi, le chlorure de succinyle, traité par le brome et le sulfure de carbone à l'ébullition, ne donne pas d'acide monobromosuccinique, mais il tend à se convertir, avec dégagement d'acide bromhydrique, en acides non saturés; il fournit principalement de l'acide fumarique, mélangé, si l'on emploie un excès de brome, d'acides dibromosuccinique, bromomaléique et dibromomaléique.

AD. F.

Action de l'acide acétique et de quelques-uns de ses dérivés sur le pentachlorure de phosphore; A. MICHAËL [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 25, p. 95]. — On chauffe presque à l'ébullition, pendant plusieurs semaines, un mélange de chlorure d'acétyle (40°) et de pentachlorure de phosphore (200°); on verse ensuite le produit dans l'eau et on épuise le tout par l'éther. Il suffit de soumettre ce dernier liquide à la distillation fractionnée, pour isoler aisément les acides *mono- et trichloracétique*.

On chauffe, pendant deux jours, un mélange d'acide monochloracétique (10°) et de perchlorure de phosphore (88°), et on verse dans l'eau le produit de la réaction; il se sépare une huile qui, soumise à la distillation fractionnée, fournit de l'*éthylène perchloré* et des produits à point d'ébullition élevé, paraissant constitués par un mélange de *tétrachloréthane* et de *pentachloréthane*.

Un mélange d'acide phénoxyacétique $C^6H^5.O-CH^2.CO^2H$ (4 mol.) et de perchlorure de phosphore (3 mol.) réagit vivement à froid; on termine l'action au bain-marie, puis on traite par l'eau: il se sépare une matière solide, mélangée d'une huile. L'huile, purifiée par distillation dans un courant de vapeur d'eau, présente toutes les propriétés du *trichlorophénoxyéthylène* $C^6H^5.O-CCl=CCl^2$. La substance solide cristallise dans l'eau bouillante en prismes orthorhombiques, fusibles à $151-152^{\circ}$, et ayant la composition d'un *acide chlorophénoxyacétique* $C^6H^4Cl.O-CH^2.CO^2H$. AD. F.

Sur quelques acides gras retirés de l'essence de résine; J. LWOFF (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1017). — L'auteur a étudié le liquide aqueux acide qui se forme dans la distillation sèche de la colophane. On y ajoute de la soude et on décompose les sels de soude par l'acide sulfurique. On obtient ainsi une huile insoluble dans l'eau, qui est un mélange d'acides de la série grasse de formule $C^2H^2 + CO^2H$.

Pour les séparer, on les transforme en éthers éthyliques qu'on soumet à la distillation fractionnée. On lave et on sèche le mélange acide. On le dissout dans l'alcool et on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec. L'éther est ensuite précipité par l'eau, lavé et soumis à la distillation fractionnée. L'ébullition commence au-dessous de 100° pour se continuer jusqu'à 250° .

Les différents éthers une fois séparés sont saponifiés, et les acides caractérisés par leurs amides, qu'on prépare par la méthode d'Hofmann.

Acide valérianique. — Son éther bout entre 157 et 163°. Son amide fond à 86-87°. On la prépare en faisant passer un courant de gaz ammoniac sec dans l'acide, et chauffant ensuite le sel d'ammonium en tube scellé, à la température de 250°, pendant cinq ou six heures.

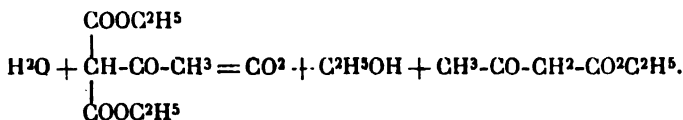
Acide œnanthylque $C^6H^{13}.CO^2H$. — Cet acide bout à 219-222° et cristallise à — 16°. Son amide fond à 94-95°.

L'anilide, qu'on prépare en chauffant l'amide avec de l'aniline, fond à 70-71°. Quant à l'éther, il bout à 186-188°.

On a obtenu aussi un peu d'éther octylique correspondant à la portion bouillant entre 192 et 195°. On a pu avec lui préparer l'octylamide qui fond à 84-85°.

La nonylamide fond à 77-78°, et l'undécyamide, obtenue avec la portion bouillant à 208-220°, fond à 80-81°. L. BV.

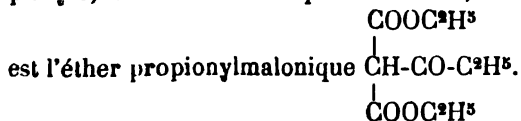
Sur les dédoublements de l'éther acétomalonique et de ses homologues; E. LANG (D. ch. G., t. 20, p. 1325). — L'auteur a tenté de préparer de l'éther acétylacétique à l'aide de l'éther acétomalonique, suivant l'équation :



Mais pour être sûr que l'éther acétomalonique ne contenait pas à l'avance d'éther acétylacétique, il a préparé non pas par la méthode de Conrad, au moyen de l'éther sodacétylacétique et de l'éther chloroxycarbonique, mais par une nouvelle méthode en faisant réagir l'éther sodomalonique sur le chlorure d'acétyle.

On fait agir le sodium granulé sur l'éther malonique en solution dans l'éther absolu, on y ajoute ensuite avec précaution la quantité calculée de chlorure d'acétyle, on chauffe une heure au bain marie et on obtient ainsi en éther acétomalonique environ 55 0/0 de l'éther malonique employé.

Remplace-t-on le chlorure d'acétyle par le chlorure de propionyle, on obtient un liquide incolore, bouillant à 239-242°, qui



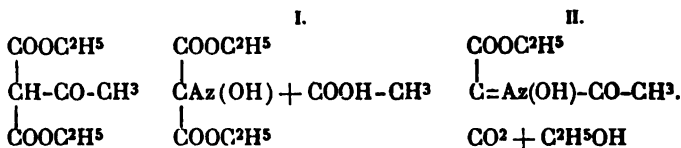
Le chlorure de butyryle normal donne dans les mêmes con-

ditions, l'éther butyrylmalonique $\begin{array}{c} \text{COOC}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH}-\text{CO}-\text{C}^3\text{H}^7 \\ | \\ \text{COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$, bouillant à 247-252°.

D'ailleurs, aucun de ces corps ne donne la réaction à laquelle s'attendait l'auteur : une partie de la combinaison est complètement détruite et l'autre reste intacte, quand on essaye sur ces différents corps l'action dédoublante des acides ou des alcalis concentrés.

L'auteur, qui n'est pas arrivé à obtenir directement ce dédoublement, y est parvenu par une voie indirecte en se servant de l'action de l'acide nitreux.

L'acide nitreux transforme ces diverses combinaisons en dérivés isonitrosés qui, eux, subissent le dédoublement indiqué.



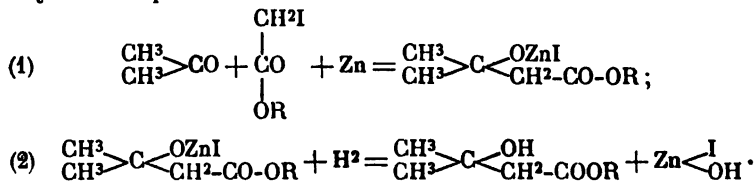
La réaction I et la réaction II pourraient également bien se produire, mais, dans le fait, II se produit seule.

Quant à ces dérivés isonitrosés, l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant les transforme dans les éthers correspondants. Le but est donc atteint.

L. BV.

Nouvelle synthèse d'acides monobasiques et diatomiques; S. REFORMATSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1210).

— L'auteur signale l'action de l'éther éthylique de l'acide iodacétique sur l'acétone en présence du zinc. Il obtient de l'acide oxyvalérianique :

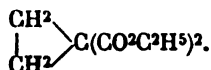


L'auteur poursuit ses recherches dans le but de généraliser cette réaction et de l'étendre aux aldéhydes.

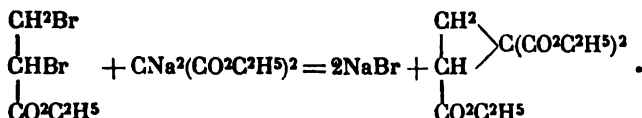
E.

Sur la constitution de l'acide triméthylènetricarbonique; A. MICHAËL [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 132]. — On sait que le composé qui prend naissance par l'action

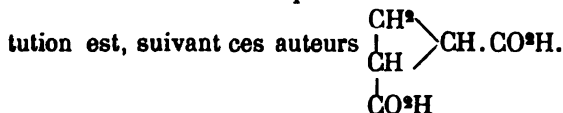
du bromure d'éthylène sur le sodomalonate d'éthyle a été envisagé par Fittig comme l'éther *vinylmalonique* $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$, et par Perkin comme l'éther *triméthylènedicarbonique*



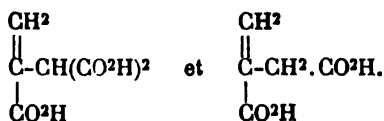
Les idées de Perkin ont été adoptées en général, et c'est en s'appuyant sur elles que Conrad et Guthzeit ont formulé la réaction de l'éther α - β -dibromopropionique sur le sodomalonate d'éthyle par l'équation :



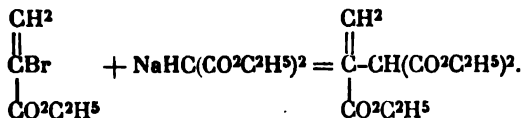
L'exactitude de cette conception peut être contrôlée par l'expérience. En effet, l'acide de Conrad et Guthzeit se scinde par la chaleur en acide carbonique et en un nouvel acide, dont la constitution est, suivant ces auteurs



Or, si l'on admet, avec Fittig, que l'acide triméthylènedicarbonique de Perkin est en réalité l'acide *vinylmalonique*, on sera conduit à attribuer aux deux acides de Conrad et Guthzeit les deux formules de constitution :



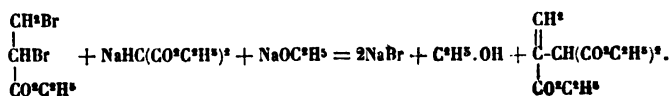
On peut réaliser la synthèse d'acides ayant ces dernières formules, et cela en faisant réagir l'éther α -*bromacrylique* sur le sodomalonate d'éthyle, suivant l'équation :



Si ce dernier composé est identique avec l'acide de Conrad et Guthzeit, on devra admettre l'opinion de Fittig relativement aux acides dérivés du triméthylène; dans le cas contraire, c'est l'opinion de Perkin qui devra être adoptée.

Or, l'expérience établit l'identité complète des produits obtenus

soit au moyen de l'éther α - β -dibromopropionique, soit au moyen de l'éther α -bromacrylique. Il faut donc en réalité expliquer la réaction de Conrad et Guthzeit par l'équation :



AD. F.

Préparation de l'acide aconitique; W. HENTSCHEL [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 205]. — Un mélange de 100 grammes d'acide citrique cristallisé, 50 grammes d'eau et 100 grammes d'acide sulfurique pur, soumis à une ébullition de quatre à six heures dans un appareil à reflux, fournit par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide aconitique. Pour le purifier, on triture la masse avec de l'acide chlorhydrique fumant, on égoutte sur un filtre d'asbeste, et on lave jusqu'à élimination totale de l'acide sulfurique. On obtient ainsi de 35 à 45 grammes d'acide aconitique, en lamelles brillantes, à 4 pans, fusibles vers 186°.

Il se dégage pendant la préparation de l'acétone pure (bouillant à 56°,5), ainsi qu'un mélange gazeux formé de 2 volumes d'acide carbonique et 1 volume d'oxyde de carbone.

AD. F.

Sur l'acide méthoxydiallylacétique et sur ses sels; S. BARATAEFF [*J. f. pr. Ch.* (2), t. 35, p. 1]. — En soumettant l'éther diallyloxalique à l'action successive du sodium et de l'iodure de méthyle, on obtient l'éther méthoxydiallylacétique $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{C}(\text{OCH}^3).\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, liquide incolore, huileux, très soluble dans l'éther et dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, et bouillant à 214-216°; cet éther a pour densité 0,96066 à la température de 20°; il fixe directement 4 atomes de brome, en donnant un liquide épais, rougeâtre, répondant à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^3\text{Br}^4$.

L'acide méthoxydiallylacétique, obtenu en saponifiant son éther par la potasse alcoolique, est un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, très soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante.

Le sel de baryum $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^3)^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Le sel de calcium $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^3)^2\text{Ca}$ se présente en prismes microscopiques.

Le sel de zinc $(\text{C}^9\text{H}^{13}\text{O}^3)^2\text{Zn}$ forme des aiguilles très solubles dans l'eau.

Le sel de plomb $(C^9H^{13}O^3)_2Pb + 6,5H^2O$ cristallise en prismes incolores, du système triclinique, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le sel de cuivre $(C^9H^{13}O^3)_2Cu + H^2O$ est une masse confusément cristalline, d'un bleu verdâtre.

Le sel d'argent $C^9H^{13}O^3Ag$ est très soluble dans l'eau; il brunit rapidement à la lumière. AD. F.

Sur les acides oléiques siccatifs; K. HAZURA (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 637). — L'auteur a soumis l'acide linoléique à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline, en suivant le mode opératoire décrit dans un mémoire antérieur (*Bull.* t. 46, p. 674) à propos de l'acide chanvroléique. Il a obtenu ainsi un nouvel acide, ayant pour formule $C^{18}H^{30}O^7$, auquel il donne le nom d'*acide linusique*; celui-ci se présente en aiguilles soyeuses, fusibles à 188° , très peu solubles dans l'eau.

Soumis à l'action du brome, l'acide chanvroléique fournit deux dérivés solides: l'un, l'acide *tétrabromochanvroléique* est cristallisé et fond à $114-115^\circ$; l'autre, l'acide *hexabromochanvroléique*, est amorphe et fond à 177° . AD. F.

Oxydation des acides ricinoléique et linoléique; W. DIEFF et A. REFORMATSKY (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1211). — A. Saytzeff, en oxydant l'acide oléique par le permanganate de potassium en solution alcaline, a obtenu de l'acide dioxystéarique.

Les auteurs ont oxydé par le même procédé les acides ricinoléique et linoléique. Le premier donne de l'acide trioxystéarique, le second de l'acide tétraoxystéarique. L'acide linoléique renferme donc, dans le noyau de carbone, 16 atomes, et non pas 18 atomes de carbone. Traité par l'acide iodhydrique, il se transforme en acide stéarique. E.

Sur la graisse des graines de soja; Th. MORAWSKI et J. STINGL (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 85). — Les graines de soja contiennent à peu près 18 0/0 d'une huile rougeâtre, ayant pour densité 0,9270 à 15° , et qui paraît renfermer à la fois des huiles siccatives et des huiles non siccatives. AD. F.

Sur la nature des matières sucrées des graines de soja; Th. MORAWSKI et J. STINGL (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 82). — Les graines de soja renferment environ 12 0/0 de ma-

tières sucrées, dont la majeure partie consiste en saccharose; le reste est constitué par une substance amorphe, présentant un pouvoir rotatoire dextrogyre assez élevé, et qui diminue par l'inversion; ce sucre amorphe donne de l'acide mucique par l'action de l'acide azotique.

AD. F.

Sur les sucres qu'on retire de l'hespéridine et de la naringine; W. WILL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1186). — Quand on chauffe ces deux substances avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient des produits de décomposition insolubles, qui dans les deux cas sont analogues. La première fournit l'éther phloroglucinique de l'acide paraoxycinnamique, la seconde celui de l'acide oxyparaméthoxycinnamique.

Quant aux produits solubles dans l'eau, on les croyait différents; le sucre de l'hespéridine étant le glucose et celui de la naringine l'isodulcite. Le sirop retiré de l'hespéridine n'est pas un produit pur, on y constate seulement l'existence du glucose par le pouvoir réducteur et la fermentation, mais le sirop de la naringine fournit aussi ces mêmes réactions et l'extraction de l'isodulcite de ce produit est très difficile à réaliser.

L'auteur a aussi réussi à retirer l'isodulcite du sirop de l'hespéridine. Il a identifié par toutes ses propriétés (point de fusion à 94°, perte de 1 molécule d'eau à 100°, pouvoir rotatoire égal à 8,07), la combinaison qu'il a isolée avec l'isodulcite. Il l'en a retirée plus facilement par le procédé de Fischer en traitant le sirop par la phénylhydrazine. Il se produit un mélange de combinaison isodulcitique et de phénylglucosazone, qu'on sépare par l'acétone chaude dans laquelle cette dernière est insoluble.

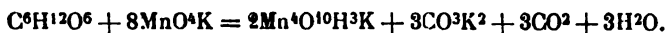
L'auteur conclut donc à l'identité des matières sucrées de l'hespéridine et de la naringine.

L. BV.

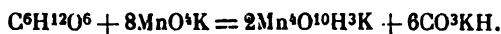
Action du permanganate de potassium sur le glucose en solution neutre; A. SMOLKA (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 1). — Une solution aqueuse de permanganate de potassium est rapidement décolorée par le glucose. Pour étudier les produits qui prennent naissance dans cette réaction, l'auteur a opéré en solution neutre avec du permanganate et du glucose chimiquement purs; il a fait varier les conditions de température et les proportions relatives des corps mis en présence, et étudié chaque fois qualitativement et quantitativement les produits formés. Voici les résultats de ce travail.

Le permanganate de potassium oxyde énergiquement le glu-

cose et le convertit en produits très simples. Si l'on emploie un excès de permanganate et qu'on opère à l'ébullition, le glucose est brûlé totalement et converti en eau et acide carbonique; le permanganate passe lui-même à l'état d'hydromanganite. L'équation de la réaction est quantitativement la suivante :



Si l'on opère à froid, également avec un excès de permanganate, les produits sont à peu près les mêmes : il se fait à peine une trace d'ac de oxalique, et au lieu de carbonate neutre de potassium, on trouve du bicarbonate, suivant l'équation approximative :

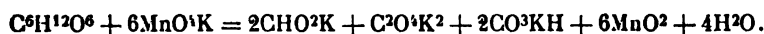


Si l'on diminue successivement la proportion de permanganate, en opérant à la température ordinaire, on trouve qu'une partie du glucose échappe à l'oxydation; les produits formés sont représentés par les équations suivantes :

Pour 6 molécules MnO^4K et 1 molécule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$,

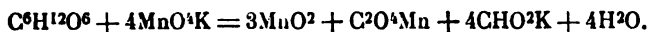


Pour 4 molécules MnO^4K et 1 molécule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$,



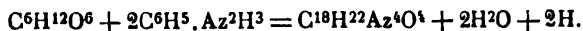
Une partie du glucose échappe à l'oxydation.

Pour poids moléculaires égaux de permanganate et de glucose, ainsi que pour toutes les quantités de permanganate inférieures à cette proportion, on a l'équation :



AD. F.

Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 821). (Voir 1^{er} mémoire, t. 48, p. 624.) — *Phénylglucosazone*. — Ce corps se produit lorsqu'on chauffe au bain-marie le dextrose ou le lévulose avec une solution d'acétate de phénylhydrazine ou un mélange de chlorhydrate de phénylhydrazine et d'acétate de sodium :



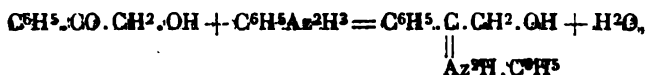
L'hydrogène se combine à l'excès de phénylhydrazine, qu'il transforme en ammoniacque et aniline. La phénylhydrazine joue ici le rôle d'oxydant, et la réaction se passe en deux phases : il se produit d'abord une combinaison soluble, incolore, $\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^5$, de phénylhydrazine et de dextrose, avec élimination de 1 molé-

cule d'eau. Cette combinaison, qui sera décrite plus loin sous le nom de dextrosephénylhydrazine, se transforme ensuite en phénylglucosazone, laquelle présente tant d'analogie avec les dérivés hydrazinés du glyoxal et de l'acide dixytartrique, que l'auteur

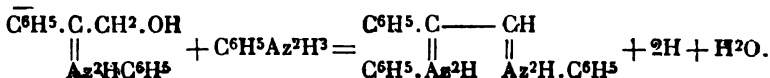
pense qu'elle renferme le groupement

$$\begin{array}{l} -C = Az^2H.C^6H^5 \\ | \\ -C = Az^2H.C^6H^5 \end{array}$$

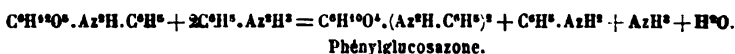
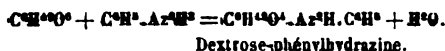
Le benzoylcarbinol se combine en effet à la phénylhydrazine suivant l'équation :



fournissant un composé $C^{14}H^{14}Az^2O$, qui cristallise dans l'alcool étendu chaud en fines aiguilles incolores, fusibles à 112°. Ce produit, dissous dans l'alcool étendu, et chauffé en tubes scellés, pendant quelques heures, avec du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium, donne la combinaison $C^{20}H^{18}Az^4$, fusible à 152°, phénylgyoxaldiphénylhydrazine, formée d'après l'équation :



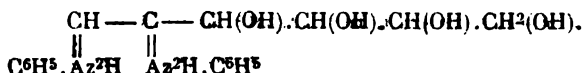
D'une manière analogue, la phénylglucosazone se forme dans les deux réactions suivantes :



Le lévulose donne lieu à la même réaction, avec formation de lévulose phénylhydrazine comme produit intermédiaire. Le lévulose ayant, d'après les recherches de Kiliani, la formule de constitution :



la phénylglucosazone doit avoir pour formule de constitution :

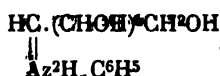


Dextrosephénylhydrazine. — On dissout 2 parties de dextrose pur dans 1 partie d'eau, et, après refroidissement, on ajoute 2 parties de phénylhydrazine pure. Au bout d'un à deux jours, le mélange légèrement jauni se prend en masse. On broie la masse avec de l'éther pour enlever l'excès d'hydrazine, on dissout le

résidu dans une petite quantité d'alcool chaud, et on précipite la solution par l'éther. En répétant plusieurs fois cette opération, on a un produit parfaitement pur, de la formule $C^{12}H^{10}Az^2O^5$.

Ce corps est très soluble dans l'eau et l'alcool chaud, presque insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine. Il se dépose de sa solution alcoolique concentrée sous la forme de petits cristaux incolores, fusibles à 144-145°, qui se charbonnent à une température plus élevée. Sa saveur est très amère. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à froid, mais le décompose à chaud en fournissant du chlorhydrate de phénylhydrazine. La poudre de zinc et l'acide acétique le transforment en aniline et en une base très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

La formule de constitution de la dextrospénylhydrazine est :



Galactosephénylhydrazine. — 5 grammes de galactose, dissous dans 3 grammes d'eau chaude, sont additionnés après refroidissement de 5 grammes de phénylhydrazine pure. Au bout d'une heure, le mélange est déjà solide ; après vingt-quatre heures, on traite la masse par l'éther, et on dissout le résidu cristallin dans l'alcool chaud. Par refroidissement, on obtient de fines aiguilles incolores, répondant à la formule $C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5$, fusibles à 158° (non corr.), très solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'éther, solubles dans 10 fois leur poids d'alcool chaud. L'acide chlorhydrique concentré régénère la phénylhydrazine.

Phénylgalactosazone. — On chauffe au bain-marie, pendant une heure et demie, 2 grammes de galactose pur, fusible à 162°, avec 8 grammes de chlorhydrate de phénylhydrazine, 12 grammes d'acétate de sodium cristallisé et 40 grammes d'eau. La phénylgalactosazone est très soluble dans l'alcool chaud et l'acétone, presque insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, moins soluble dans l'alcool absolu que dans l'alcool chaud à 60 0/0. Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 188-191°.

La poudre de zinc et l'acide acétique la transforment en une base que l'auteur n'a pas obtenue à l'état cristallisé.

Phénylsorbinazone. — On chauffe au bain-marie, pendant deux heures, 1 partie de sorbine avec 3 parties de chlorhydrate de phénylhydrazine, 5 parties d'acétate de sodium cristallisé et 10 parties d'eau. La phénylsorbinazone se sépare sous la forme d'une huile rouge, qui se prend en masse par le refroidissement. On lave le

produit brut avec un mélange de parties égales d'alcool et d'éther et, après avoir exprimé l'eau-mère à la presse, on dissout le résidu jaune obtenu dans l'acétone chaude. Si à la solution concentrée on ajoute de l'éther, on détermine la précipitation de fines aiguilles jaunes, réunies en amas sphériques, répondant à la formule $C^{18}H^{22}Az^4O^4$. L'auteur en conclut, pour la sorbine, à la certitude de la formule $C^6H^{12}O^6$.

La phénylsorbinazone fond à 162-164°, en donnant un liquide rouge foncé; elle est peu soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, soluble dans l'alcool chaud et l'acétone. Ces propriétés et son point de fusion la distinguent de ses isomères, la glucosazone et la galactosazone. Elle réduit à chaud les sels de cuivre en solution alcaline.

Phényllactosazone. — Ce corps, qui a déjà été décrit dans le mémoire antérieur (*loc. cit.*) se distingue des 3 azones précédentes en ce qu'il est plus soluble dans l'eau chaude: il se dissout dans 80 à 90 fois son poids d'eau bouillante, et se dépose de sa solution à l'état de petits prismes jaunes; il est plus soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme; il est très soluble dans l'acide acétique chaud, mais sa solution se colore en rouge, puis en brun.

L'anhydride de la phényllactosazone, qui se produit en petite quantité dans la préparation de la phényllactosazone, peut être facilement préparé en chauffant pendant une à deux heures au bain-marie 10 grammes de phényllactosazone dissous dans 1 litre d'eau avec 1 gramme d'acide sulfurique étendu à 20 0/0. L'anhydride cristallise en belles aiguilles jaunes, répondant à la formule $C^{24}H^{30}Az^4O^8$, presque insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, très solubles dans l'alcool absolu chaud, fondant à 223-224°, en se décomposant. En solution dans l'alcool étendu, l'anhydride réduit les sels de cuivre alcalinisés.

L'auteur résume les faits précédents en rapprochant, pour en faciliter la distinction, les propriétés des 5 azones connues, dont 3, la phénylglucosazone, la phénylgalactosazone et la phénylsorbinazone, répondent à la formule $C^{18}H^{22}Az^4O^4$, et 2, la phényllactosazone et la phénylmaltosazone, à la formule $C^{24}H^{32}Az^4O^5$. Il rectifie le point de fusion du dernier de ces corps, qui est 206°.

Mannitose. — Dafert (t. 43, p. 277) considère le mannitose comme identique avec le lévulose. Par oxydation de la mannite, au moyen de l'acide azotique, on obtient deux produits qui fournissent avec la phénylhydrazine deux combinaisons peu solubles: l'une est la phénylglucosazone, ce qui confirme l'assertion de Dafert; l'autre, qui

répond à la formule $C^{12}H^{18}Az^2O^5$, n'est pas une azone, mais probablement le dérivé hydraziné d'un corps $C^6H^{12}O^6$.

On chauffe, pendant huit heures à 42° , 10 grammes de mannite avec 66 centimètres cubes d'eau et 33 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,41. Puis on ajoute une petite quantité d'urée pour détruire l'acide azoteux et on neutralise exactement par la soude, en ayant soin de refroidir. On traite ensuite par une solution tiède de 10 grammes de chlorhydrate de phénylhydrazine et 15 grammes d'acétate de sodium dans 80 grammes d'eau. Il se forme un précipité abondant d'aiguilles jaunâtres; c'est le corps $C^{12}H^{18}Az^2O^5$, qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée, chauffée au bain-marie, fournit la phénylglucosazone, fusible à 204° .

La combinaison $C^{12}H^{18}Az^2O^5$, cristallisée dans l'eau chaude, puis dans l'alcool chaud à 60 0/0, se présente sous la forme de fines lamelles presque incolores, fondant à 188° en se décomposant, peu solubles dans l'eau chaude, l'alcool absolu et l'acétone, plus solubles dans l'alcool étendu. L'acide chlorhydrique concentré donne une solution qui brunit par le chauffage et laisse déposer par refroidissement du chlorhydrate de phénylhydrazine. Ce corps, isomérique avec la dextrose-phénylhydrazine, est moins soluble dans l'eau.

L'auteur se propose d'étendre l'application des combinaisons phénylhydrazinées à l'étude des produits d'oxydation de divers alcools polyatomiques. Il a déjà obtenu, en commun avec M. Tafel, des produits peu solubles et bien cristallisés en partant de la glycérine, de l'érythrite et de la dulcité (1).

L'auteur propose en terminant de ne désigner, parmi les substances de la formule $C^6H^{12}O^6$, sous le nom de sucres, que celles qui réduisent la liqueur de Fehling et fournissent des azones avec la phénylhydrazine, et d'exclure en particulier de la famille des sucres l'inosite (comme il ressort des recherches de M. Marquenne), le dambose, la scyllite, etc. Quant aux sucres de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, ils se comportent différemment vis-à-vis des sels de cuivre et de la phénylhydrazine. Le sucre de canne est indifférent; le sucre de lait et le maltose réduisent les sels de cuivre et se combinent à la phénylhydrazine. Ces deux derniers renferment évidemment le groupement $-CO-CHOH$. Il faut ranger parmi les sucres de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$ tous les corps qui fournissent, par l'action des acides étendus, des sucres véritables de la formule $C^6H^{12}O^6$, et on doit les considérer comme des anhydrides de ces derniers. A. FB.

(1) Voir plus haut p. 355.

Recherches sur les acétoximes; V. MEYER et A. WARRINGTON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 500). — Tandis que les acétoximes se transforment pour la plupart en éthers acétiques par l'action du chlorure d'acétyle, les aldoximes sont, en général, simplement déshydratés par ce réactif, suivant le schéma



On connaît à cette règle quelques exceptions : l'aldéhyde téréphthalique se convertit par le chlorure d'acétyle en un éther diacétique; inversement la camphoroxime (acétoxime camphorique) se transforme par le même réactif en nitrile camphoré-nique.

Les auteurs se sont proposé de rechercher si ces deux exceptions sont sans analogues, ou si au contraire elles ne se généraliseraient pas, à mesure que le nombre des aldéhydes et des acétoximes connues ira en augmentant.

Le présent mémoire a pour but d'étudier à ce point de vue les acétoximes dipropyliques et di-isopropyliques.

Dipropylacétoxime $CH^3-CH^2-CH^2-C(AzOH)-CH^2-CH^2-CH^3$. — On la prépare, suivant les méthodes habituelles, en traitant le dipropylcarbonyle par une solution alcaline d'hydroxylamine : c'est un liquide incolore, incristallisable, bouillant à 190-195°, doué d'une odeur forte et caractéristique.

Traitée par le chlorure d'acétyle, elle donne un éther monacétique $C^3H^7-C(AzOC^2H^5O)-C^3H^7$, liquide huileux, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur éthérée.

Di-isopropylacétoxime $(CH^3)^2-CH-C(AzOH)-CH-(CH^3)^2$. — On l'obtient par les procédés ordinaires en traitant par l'hydroxylamine le di-isopropylcarbonyle. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur forte et caractéristique, qui bout à 181-185°, et qui se prend dans un mélange réfrigérant en cristaux fusibles à 6-8°.

Traitée avec précaution par un excès de chlorure d'acétyle à la température de 0°, la di-isopropylacétoxime fournit un dérivé acétylé ayant l'aspect de son isomère, mais qui se décompose à la température du bain-marie en donnant des produits entièrement solubles dans l'eau. La solution aqueuse de ces produits de décomposition, additionnée de potasse ou de soude, prend une forte odeur alcaïdique, et, en même temps, il se sépare une huile brune, non distillable, qui, abandonnée à elle-même pendant plusieurs semaines, laisse déposer des cristaux : purifiés par cristallisation dans l'eau chaude, ceux-ci se présentent en aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, sublimables sans altéra-

tion, fusibles à 102°, bouillant sans décomposition à 210°, et ayant la même composition $C^7H^{15}AzO$ que la di-isopropylacétoxime. Les eaux-mères de ces cristaux présentent une forte odeur alcaloïdique; leur étude n'est pas encore achevée.

Les cristaux isomériques avec la di-isopropylacétoxime sont solubles dans les acides, sans former de sels définis; traités par l'acide nitreux, ils ne donnent pas de dérivé nitrosé.

Chauffés en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique ou avec de la potasse alcoolique, ils se dédoublent en *isopropylamine* et *acide isobutyrique*. Inversement, on peut reproduire ce composé par l'action du chlorure d'isobutyryle sur l'isopropylamine (cette dernière base a été préparée par hydrogénation de la diméthylacétoxime au moyen de l'amalgame de sodium). D'après ce dédoublement et cette synthèse, on peut admettre pour le corps dont il s'agit la formule de structure



La propriété de se transformer aisément en composés isomériques paraît générale pour les acétoximes qui, comme la di-isopropylacétoxime, renferment des atomes d'hydrogène tertiaire. C'est ainsi que se transforment l'*isopropylméthylacétoxime*



et l'*isopropylphénylacétoxime*



alors que la benzophénone et l'acétophénone donnent des acétoximes stables, que le chlorure d'acétyle transforme en éthers. (L'éther de l'acétophénonoxime $C^6H^5-C(AzOC^2H^5O)-CH^3$ se présente en cristaux fusibles à 53°. L'isopropylphénylacétoxime forme des cristaux fusibles à 58°; le chlorure d'acétyle le transforme en un composé isomérique fusible à 115°.)

AD. F.

Action de l'acide azotique sur les acides bibasiques; A.-P.-N. FRANCHIMONT (*R. des Tr. Ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 281). — La réaction décrite s'applique également aux dérivés benzyliques de l'acide malonique. L'acide monobenzylmalonique seul dégage de l'acide carbonique; l'acide dibenzylmalonique n'en donne pas.

Dans ces réactions, au lieu d'acide azotique réel, on peut employer un mélange d'acides sulfurique et azotique.

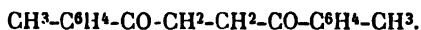
On a pu retirer du produit de la réaction de l'acide azotique avec l'acide malonique, du *trinitroéthane* $CH^3-C(AzO^2)^3$, fusible

à 55-56°. Ce corps a une odeur toute spéciale, désagréable, et occasionnant des maux de tête caractéristiques. P. A.

Sur le prétendu β -nitrocymène; A.-F. MOLLEMAN
(*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. C, p. 60). — Meusel, en 1867; Landolph, en 1873; Fittica, en 1874, ont obtenu, en traitant le cymène par l'acide azotique de densité 1,4 un corps fondant à 118-120° qu'on considéra comme un β -nitrocymène. Fittica remarqua que ce produit donnait par oxydation un acide nitro-o-toluïque non identique aux deux déjà connus, ce qui ferait trois acides nitro-o-toluïques, alors que la théorie de Kékulé n'en admet que deux. Le même auteur mentionna que l'acide sulfurique concentré transforme le même produit en un acide fondant à 177°, qui serait un acide cymènesulfonique. Von Gerichten a reconnu que cet acide fondant à 177° était de l'acide paratoluïque. Enfin Widman a prouvé que le prétendu α nitrocymène liquide qui se produit en même temps n'était qu'un mélange de cymène et de para-tolylméthyl-carbonyle.

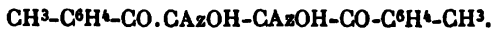
L'étude du β -nitrocymène demandait donc à être reprise.

L'analyse et la méthode cryoscopique de Raoult amenèrent à considérer ce corps comme ayant pour formule $C^{18}H^{16}Az^2O^4$. La soude ou l'acide sulfurique le transforme en acide paratoluïque. La poudre de zinc et l'acide acétique donnent une substance *exemple d'azote*, ayant pour formule $C^{18}H^{18}O^2$, fondant à 159°, transformable par le chlorure d'acétyle en $C^{18}H^{16}O$, fusible à 164°. Cette deshydratation pouvait faire supposer que le corps $C^{18}H^{18}O^2$ était une diacétone



MM. Paal et Knorr ayant prouvé, chacun de leur côté, que les acétones se transforment par l'ammoniaque en dérivés du pyrrol, et par les sulfures de phosphore en dérivés du thiophène, le corps $C^{18}H^{18}O^2$ fut essayé à ce point de vue et on obtint le *diparatolylpyrrol* $C^{18}H^{17}Az$ et le *diparatolylthiophène* $C^{18}H^{16}S$. Enfin la constitution fut confirmée par voie synthétique. Du toluène, traité par le chlorure de succinyle, en présence de chlorure d'aluminium, donna le même corps $C^{18}H^{18}O^2$ présentant les mêmes réactions.

Enfin les réactions de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique sur le corps $C^{18}H^{16}Az^2O^4$ doivent le faire considérer comme ayant pour composition :



Et, de fait, la synthèse en fut faite au moyen du paratolylméthylcarbonyle $\text{CH}_3\text{-C}^6\text{H}_4\text{-CO-CH}_3$ et de l'acide azotique.

Le prétendu β -nitrocymène $\text{C}^6\text{H}_5\text{AzO}_3$ était donc du *diparatoluyldiisonitrosoéthane symétrique*.

P. A.

Action des radicaux alcooliques sodés sur l'aldéhyde benzoïque; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 646).

— L'éthylate de sodium agit à froid sur l'aldéhyde benzoïque en fournissant du benzoate d'éthyle. À chaud, avec le méthylate de sodium, on observe une réaction analogue. L'auteur a étudié cette dernière réaction.

On dissout 12 grammes de sodium dans 150 grammes d'alcool méthylique, et, à la solution chauffée au bain-marie, on ajoute 106 grammes d'aldéhyde benzoïque. Le tout se prend en une masse blanche qu'on chauffe encore pendant quelques heures. Puis on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le précipité formé soit redi-sous; on chauffe encore pendant quelques heures, et on chasse l'alcool méthylique par distillation. L'eau sépare du résidu une huile, qu'on épuise par l'éther; le liquide aqueux renferme 56 grammes d'*acide benzoïque*; l'éther retient en solution 45 grammes d'*alcool benzylique* pur bouillant à 203-207°.

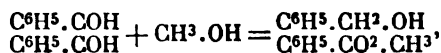
La réaction se passe donc, dans ces conditions, comme si on traitait l'aldéhyde benzoïque par une lessive de soude. Mais si, après avoir chauffé pendant une heure au bain-marie, on ajoute 30 grammes d'acide acétique cristallisable, et ensuite de l'eau, on n'obtient pas trace d'acide benzoïque, mais 95 grammes d'une huile, dont 60 grammes passent à 196-207°, et 25 grammes à 310-325°. Cette dernière portion fournit une huile passant à 323-324°, se prenant dans un mélange réfrigérant en une masse, fusible à 21°, présentant à l'état liquide la densité 1,1224 à 19°, répondant à la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}_2$ du *benzoate de benzyle*. On obtient un corps présentant exactement les mêmes propriétés lorsqu'on fait agir le chlorure de benzyle sur l'alcool benzylique.

La portion bouillant à 196-207° est un mélange équimoléculaire d'*alcool benzylique* et de *benzoate de méthyle*; en saponifiant 30 grammes de ce mélange par la potasse alcoolique, on obtient 14 grammes d'acide benzoïque et 11 grammes d'alcool benzylique non attaqué, bouillant à 204-206°.

On peut admettre que, dans cette réaction, l'aldéhyde benzoïque fournit du benzoate de benzyle en se polymérisant sous l'influence du méthylate de sodium

$$\frac{\text{C}^6\text{H}_5\text{COH}}{\text{C}^6\text{H}_5\text{COH}} = \frac{\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH}_2}{\text{C}^6\text{H}_5\text{.CO}} > \text{O}, \text{ et que l'alcool}$$

méthyllique transforme une partie de ce benzoate de benzyle en benzoate de méthyle et alcool benzylique. Il se peut aussi que l'aldéhyde benzoïque se combine à l'alcool méthyllique, suivant l'équation



et que l'alcool benzylique et le benzoate de méthyle formés donnent ensuite du benzoate de benzyle. L'expérience ne vérifie aucune de ces deux hypothèses : on n'observe aucune réaction lorsqu'on chauffe le benzoate de benzyle avec de l'alcool méthyllique ou le benzoate de méthyle avec de l'alcool benzylique. Mais si l'on fait agir le benzoate de benzyle sur le méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthyllique, ou le benzoate de méthyle sur une solution de sodium dans l'alcool benzylique, on observe la formation d'une masse blanche, qui fournit avec l'acide acétique les mêmes produits que ceux qu'on obtient dans l'action du méthylate de sodium sur l'aldéhyde benzoïque. Il doit donc se produire dans les

trois cas une combinaison orthobenzénylée $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{ONa} \\ \searrow \text{OCH}^3 \\ \searrow \text{OC}^7\text{H}^7 \end{array}$, qui se

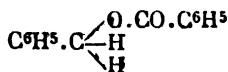
décompose déjà à la température ordinaire et complètement par la distillation.

On peut obtenir le benzoate de benzyle, sans formation de produits accessoires, par polymérisation de l'aldéhyde benzoïque. On chauffe pendant quelques jours au bain-marie 200 grammes d'aldéhyde benzoïque avec 1^{sr},5 de sodium dissous dans l'alcool benzylique. On ajoute 10 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis de l'eau, et on distille l'huile qui se sépare. On obtient 40 grammes d'aldéhyde non attaquée et 150 grammes de benzoate de benzyle pur. Une très petite quantité de benzylate de sodium suffit dans cette réaction. En effet, elle se passe suivant l'équation

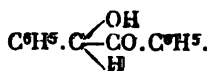


Le produit formé se scinde en benzoate de benzyle et benzylate de sodium.

Le benzoate de benzyle est isomérique avec la benzoïne, qui se forme par la condensation de 2 molécules d'aldéhyde benzoïque



Benzoate de benzyle.



Benzoïne.

Sur quelques produits de réduction des aldéhydes aromatiques; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 354). — Les difficultés qu'il a éprouvées à transformer l'aldéhyde glucoséférique en glucoside alcool, ont poussé l'auteur à chercher un nouveau moyen pour transformer les aldéhydes en alcools.

Herzfeld a obtenu, par l'action de l'eau et de l'amalgame de sodium sur la paroxybenzaldéhyde, outre la p-dioxydihydrobenzoïne $\text{OH}_{(6)}\text{-C}^6\text{H}^4\text{.CHOH}_{(4)}\text{.CHOH}_{(4)}\text{.C}^6\text{H}^4\text{.OH}_{(4)}$ qui fond à 222° , une substance fondant à $197^\circ,5$, très soluble dans l'eau, cristallisant assez difficilement et donnant un sel de soude qui présente la composition de l'alcool paroxybenzylique.

Or, l'alcool salicylique fond à 82° , l'alcool méthoxybenzylique à 67° , et l'alcool paroxybenzoïque méthylé, l'anisol, à 25° . Ces considérations font penser à l'auteur que Herz a obtenu non pas l'alcool paroxybenzylique, mais un de ses polymères, dérivant sans doute de l'hydrobenzoïne.

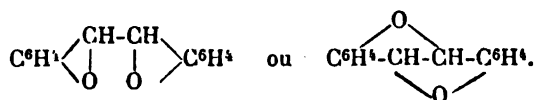
Quand on traite l'aldéhyde benzoïque par la poudre de zinc et l'acide acétique, il se forme de l'acétate de benzylo. On fait bouillir pendant douze heures au réfrigérant ascendant, on verse dans l'eau, on neutralise par de la soude ou de la craie, et on agite avec de l'éther. La saponification de l'acétate de benzylo donne facilement l'alcool benzylique.

Di.-p.-acétoxyisohydrobenzoïne. — L'auteur a essayé la même réaction avec l'aldéhyde paroxybenzoïque; la réaction est très lente, elle va mieux avec le dérivé acétylé. Il a obtenu une combinaison qui fond à 192° , qui est un dérivé acétylé du corps qu'Herzfeld appelle alcool paroxybenzylique, car il le donne quand on le fait bouillir avec de la potasse. L'auteur nomme l'alcool paroxybenzylique d'Herzfeld, qu'il rattache à l'hydrobenzoïne, diparaoxyisohydrobenzoïne pour le distinguer de son isomère la di.-p.-dioxyhydrobenzoïne qui fond à 222° .

Di.-o.-oxyhydrobenzoïnedimésoanhydride. — Le même traitement, répété sur l'aldéhyde salicylique, donne une substance fondant à 82° et bouillant entre 215 et 220° . Elle ressemble en tout point à la saligénine et n'en diffère que par sa conduite vis-à-vis des acides minéraux et des alcalis, et par la facilité avec laquelle elle se transforme en salirétine.



Il représente l'anhydride par l'une des deux formules



L. BV.

Action des aldéhydes sur le sulfocyanate d'ammonium; L. BRODSKY (*Mon. f. ch.*, t. 8, p. 27-41). — Nencki et Schaffer ont obtenu (*Bull.*, t. 33, p. 117) par la fusion d'un mélange de sulfocyanate d'ammonium et d'hydrate de chloral, un composé de la formule $\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}^3\text{Cl}^6\text{S}$, dont ils n'ont pas réussi à établir la constitution. L'auteur s'est proposé d'étudier la réaction du sulfocyanate d'ammonium sur quelques aldéhydes, et d'établir la nature des produits formés.

Aldéhyde benzoïque et sulfocyanate d'ammonium. — On chauffe au bain de sable vers 160° (la température ne doit pas descendre au-dessous de 137° , ni monter au-dessus de 165°), pendant une heure et demie un mélange de 70 grammes d'aldéhyde benzoïque et de 100 grammes de sulfocyanate d'ammonium bien sec et finement pulvérisé, en ayant soin d'agiter fréquemment le mélange. Il se dégage de l'eau et de l'aminiaque. On laisse refroidir, et lorsque la masse est tiède, on la coule dans l'eau (20 fois son volume) où elle se solidifie. On achève la purification, en lavant le produit, d'abord avec de l'eau froide, puis avec un peu d'alcool tiède, enfin en le faisant cristalliser deux fois dans l'alcool à 70 0/0, bouillant.

On obtient finalement des prismes jaunes, ayant pour formule $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3\text{S}^2$. Ce corps fond à 237° et se décompose presque aussitôt avec dégagement de gaz; il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'alcool chaud. Les alcalis dilués et l'eau de baryte le dissolvent sans altération; les carbonates alcalins le dissolvent à chaud et le laissent déposer intact par le refroidissement. Les alcalis concentrés le décomposent. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans l'altérer.

Les oxydes métalliques ne lui enlèvent pas de soufre, mais donnent avec lui de véritables sels. Le *dérivé argentique* $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3\text{S}^2\text{Ag}^2$ s'obtient en chauffant une solution alcoolique du corps $\text{C}^9\text{H}^9\text{Az}^3\text{S}^2$ avec une solution alcoolique et légèrement acide de nitrate d'argent: c'est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans les acides et dans l'ammoniaque, qui jaunit à la lumière sans

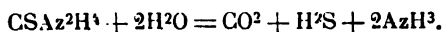
changer de composition. On peut le purifier par dissolution dans le cyanure de potassium et précipitation par l'acide sulfurique. Il se décompose à 115° avec formation de sulfure d'argent.

Le composé *cuvrique*, préparé de la même manière au moyen d'une solution alcoolique de chlorure cuivrique, est un précipité verdâtre dont la composition varie avec la proportion de réactif employé.

Le composé *plombique* est un précipité blanc amorphe, qu'on obtient en traitant par le sous-acétate de plomb une solution alcoolique du corps $C^9H^9Az^3S^3$: il est soluble dans un excès de sous-acétate, et paraît au microscope parfaitement homogène.

Chauffé à l'ébullition pendant une demi-heure avec de l'anhydride acétique, le composé $C^9H^9Az^3S^3$ se dissout lentement en un liquide rougeâtre : on laisse refroidir, et on ajoute à la solution son volume d'alcool, puis un excès d'eau ; on obtient un précipité jaunâtre, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'alcool chaud et dans l'éther ; on obtient ainsi un *dérivé diacétylé* $C^9H^7Az^3S(OC^2H^3)^2$, en lames jaunes, insolubles dans l'eau et dans le chloroforme, très solubles dans l'éther et dans l'alcool chaud. Ce dérivé fond à 189° et commence à se détruire à la même température. Il donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune, et avec le chlorure cuivrique un précipité brun.

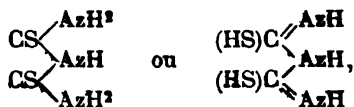
Chauffé au bain-marie, dans un courant de vapeur d'eau avec dix fois son poids d'hydrate de baryte le corps $C^9H^9Az^3S^3$ se décompose en donnant comme produits principaux : de l'aldéhyde benzoïque, de la sulfo-urée et du sulfocyanate de baryum, et comme produits accessoires : de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique. Cette décomposition peut s'exprimer par les équations :



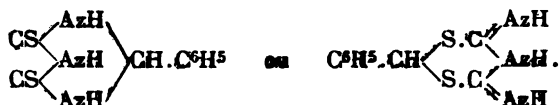
Des faits qui précèdent, on peut conclure avec l'auteur que le composé $C^9H^9Az^3S^3$ est un *benzylidène-thiobiuret* formé par le mécanisme suivant :

Le sulfocyanate d'ammonium se transformerait tout d'abord en sulfo-urée; deux molécules de sulfo-urée s'uniraient avec perte d'une molécule d'ammoniaque, pour se transformer en thiobiuret $C^2S^2Az^2H^5$; enfin une molécule d'aldéhyde benzoïque et une molécule de thiobiuret s'uniraient avec perte d'une molécule d'eau.

Par suite, suivant que l'on admettra pour le thiobiuret l'une ou l'autre des deux formules



on sera conduit à représenter le benzylidène-thiobiuret par l'un ou l'autre des deux schémas

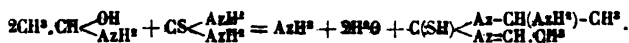


Aldéhyde cinnamique et sulfocyanate d'ammonium. — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre vers 160° en donnant une masse solide, d'où l'on parvient à extraire au moyen de l'alcool deux composés amorphes, exempts d'azote, insolubles dans les acides et dans les alcalis, et fusibles, l'un à 171° et l'autre à 220°.

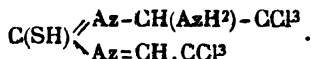
Aldéhyde valérique et sulfocyanate d'ammonium. — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre vers 160° en donnant une masse rougeâtre, poisseuse, très soluble dans l'alcool, l'éther, l'anhydride acétique, insoluble dans l'eau, et d'où il a été impossible d'extraire aucun composé solide.

L'aldéhyde cœnanthylique se comporte avec le sulfocyanate d'ammonium exactement comme l'aldéhyde valérique.

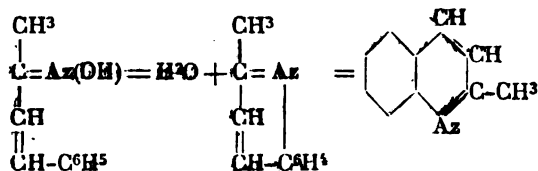
Quant à la constitution du composé obtenu par Nencki et Schaffer, on peut la déduire du fait suivant. Si l'on chauffe une solution aqueuse concentrée de sulfo-urée avec de l'aldéhyde-ammoniacque, on voit le liquide se prendre à l'ébullition en une masse cristalline, formée d'aiguilles peu solubles, ayant pour formule $\text{C}^5\text{H}_{11}\text{Az}^3\text{S}$. Ce composé a pris naissance suivant l'équation :



Or, ce composé présente les mêmes allures que le corps chloré dont il ne diffère que par la substitution de 6 atomes d'hydrogène à 6 atomes de chlore; comme lui, il ne perd son soufre ni par l'iode, ni par les oxydes métalliques; comme lui, il se décompose par l'acide chlorhydrique, en donnant du sel ammoniac, de la sulfo-urée et de l'aldéhyde. On peut donc admettre que le corps chloré a la même structure, et lui attribuer la formule de constitution :



Sur la benzylidénacétoxime; action des déshydratants sur ce corps; N. ZELINSKY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 922). — L'auteur a essayé de préparer l' α -méthylquinoléine par l'action des déshydratants sur la benzylidénacétoxime. Quoiqu'il ne soit pas encore arrivé à un résultat satisfaisant, il publie les résultats déjà obtenus. Il espérait réaliser la réaction



Préparation de la benzylidénacétoxime. — On dissout 1 molécule de soude caustique dans l'alcool aqueux, en y ajoute une quantité équivalente de chlorhydrate d'hydroxylamine, et enfin la benzytidénacétone $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ dissoute dans l'alcool. Le mélange est chauffé quelques heures au bain-marie; par refroidissement se déposent des cristaux qui fondent à 115-116°.

On obtient facilement un dérivé bromé qui, recristallisé dans le sulfure de carbone, fond à 144-145°.

L'auteur a d'abord traité la benzylidène-acétoxime par le chlorure d'acétyle; il a ainsi obtenu son dérivé acétylé qui fond à 90-91°.

L'acide sulfurique concentré n'a pas d'action au bain-marie; à 130-150°, il y a décomposition.

L'anhydride phosphorique au bain-marie réagit sur l'acétoxime en donnant une huile basique, mais en trop petite quantité.

Enfin l'oxychlorure de phosphore refroidi et en excès réagit fortement avec dégagement d'acide chlorhydrique. On ajoute de l'eau et on agite avec de l'éther, on évapore ce dernier et on ajoute de la potasse à la solution aqueuse. Il se sépare une huile qu'on extrait à l'aide de l'éther et qui, après évaporation de ce dernier, laisse une masse gommeuse cristallisant difficilement sur l'acide sulfurique. La masse possède une odeur particulière et a une réaction basique. Elle n'a pas encore pu être analysée.

L. BV.

Action du ferrieyanure de potassium sur l'acétophénone; K. BUCHKA et P.-H. IRISH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 386). — Quand on soumet à l'oxydation une acétone formée d'un reste aromatique et d'un radical alcoolique unis par l'intermédiaire d'un carbonyle (le type le plus simple en est l'acétophénone), le reste aromatique reste soudé au carbonyle et donne

un acide, tandis que le radical alcoolique est oxydé séparément.



Telle est la règle de Popoff. L'auteur, qui cherchait à obtenir de l'acide phénylglyoxylique ou benzoylformique par oxydation de l'acétophénone, s'est convaincu de l'exactitude de la règle de Popoff, soit qu'il opérât en solution acide à haute température ou à froid en solution alcaline avec le permanganate de potassium.

Cependant Peter a annoncé la transformation de l'acétothiénone en acide β -thénylglyoxylique par le permanganate en solution alcaline; de plus Claus et ses élèves ont réussi à oxyder les acétophénonnes orthosubstituées dans le noyau benzinique.

La similitude de l'acétothiénone et de l'acétophénone a encouragé l'auteur à recommencer ses recherches. Il s'est d'abord assuré que l'acide phénylglyoxylique était stable vis-à-vis des oxydants; il le retrouva inaltéré après un séjour de quinze jours avec du permanganate en solution alcaline à la température ordinaire. D'ailleurs, ce dernier, même en solution très étendue, transforme toujours l'acétophénone en acide benzoïque.

L'auteur essaya alors d'un oxydant moins énergique, et employa le cyanure rouge en solution alcaline.

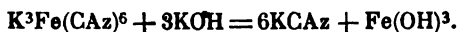
50 grammes de ferricyanure et 5 grammes de potasse caustique sont dissous dans un demi-litre d'eau et on y ajoute 3 grammes d'acétophénone. Après douze heures, on filtre et on lave à l'eau le précipité. Ce sont de fines aiguilles blanches dont nous reparlerons dans un instant; le rendement est de 10 à 13 0/0. Si on agite le liquide avec de l'éther, on obtient un peu d'acétophénone non altérée, accompagnée de traces d'aldéhyde benzoïque. Acidifie-t-on la liqueur et agite-t-on de nouveau avec de l'éther, ce dernier laisse après l'évaporation un mélange composé presque exclusivement d'acide benzoïque.

Si on a laissé le mélange en contact seulement un jour, il n'y a pas trace d'acide phénylglyoxylique, mais si la réaction a duré douze jours, on le décèle aisément par la réaction de Claisen (acide sulfurique concentré et benzine contenant du thiophène).

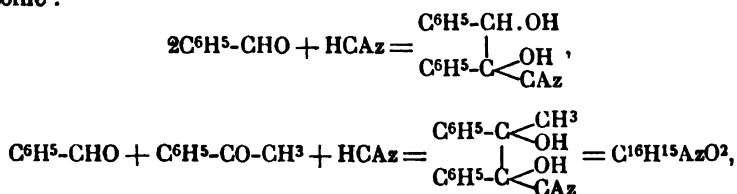
Quant au précipité, il a pour formule brute $\text{C}^{16}\text{H}^{15}\text{AzO}^3$. On démontre aisément que c'est un nitrile, car, chauffé avec la potasse, il donne le sel de potassium de l'acide $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^4$ et de l'ammoniaque. Si l'on prolonge l'action de la potasse et qu'on l'emploie très concentrée, on le transforme en acétophénone et acide phénylglyoxylique.

La formation de ce nitrile s'explique par ce fait que le ferri-

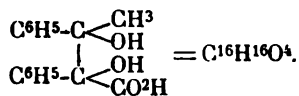
cyanure, sous l'influence de la potasse, met un peu de cyanure de potassium en liberté :



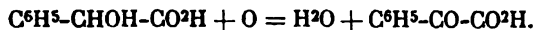
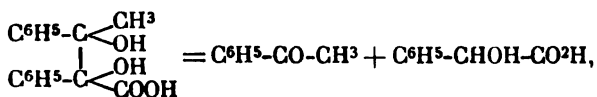
Voici comment l'auteur explique les résultats qu'il a obtenus : On obtient par l'oxydation de l'acétophénone de la benzaldéhyde qui, en présence du cyanure de potassium, réagit sur l'acétophénone, pour donner naissance à la cyanhydrine d'une sorte de benzoin :



C'est le précipité blanc en question qui, traité par la potasse, donne l'acide dioxydiphénylbutyrique



Ce dernier, sous l'influence d'une lessive de potasse concentrée, se dédouble en acétophénone et acide phénylglycolique, qui se transforme par oxydation en acide phénylglyoxylique :



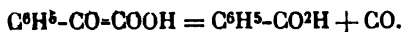
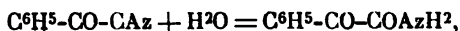
L. BV.

Formation d'acide phénylglyoxylique en partant du cyanure de benzoyle; K. BUCHKA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 395). — L'auteur a essayé l'action en tubes scellés, de l'acétique cristallisable saturé de gaz chlorhydrique sur le cyanure de benzoyle. Il faut chauffer à 180°. Il avait ainsi obtenu un acide qu'il appelait acide *phénoxylique*, qui fondait à 111°, n'était pas volatil avec la vapeur d'eau et dont le sel de plomb cristallisait avec 1 molécule d'eau. Ces propriétés le séparaient à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide phénylglyoxylique de Claisen, qui fond à 66° et dont le sel de plomb est anhydre. L'auteur a reconnu

depuis que son acide était de l'acide phénylglyoxylique, incomplètement débarrassé d'acide benzoïque.

Dans la réaction de l'acide acétique il se forme simultanément de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, de l'amide phénylglyoxylique $C^6H^5-CO-COAzH^2$, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, une soi-disant γ -amide de l'acide phénylglyoxylique dont la formule doit être doublée, et un corps brun jaune, de formule $C^{16}H^{12}Az^2O^3$, qui, par ébullition avec la potasse, se dédouble en cyanure de benzoyle et acide phénylglyoxylique.

La présence de ces différents corps s'explique par les réactions suivantes :

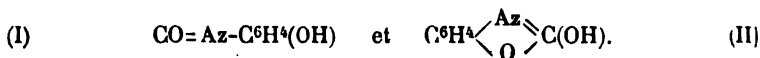


Pour la γ -amide, l'auteur n'a pu expliquer sa formation ; quant au corps $C^{16}H^{12}Az^2O^3$, il pense qu'il a pris naissance par l'action de l'acide cyanhydrique sur un mélange de cyanure de benzoyle et de l'amide de l'acide phénylglyoxylique.

En résumé, la méthode de l'auteur qui, bien conduite, peut donner des quantités notables d'acide phénylglyoxylique, ne peut, dans aucun cas, être préférée à la belle méthode de Claisen pour la préparation des acides acétoniques.

L. BV.

Sur le carbonyl-o.-amidophénol et le thiocarbonyl.-o.-amidophénol ; St. de CHETMICKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 177). — Le premier a été obtenu par Grœnik au moyen de l'o.-amidophénol et du chlorocarbonate d'éthyle, ensuite par Kalckhoff en partant de l'oxyphénylurée, ce qui lui fit donner successivement pour formule de constitution :



Schmitt l'a obtenu il y a quelques années par l'action du gaz phosgène sur l'orthoamidophénol en solution benzénique ou chloroformique.

L'auteur propose pour sa formule de constitution :

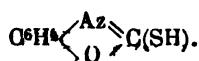


L'existence du groupe imide est démontrée par la formation d'un

éthyl-dérivé qui, décomposé, donne l'éthylorthoamidophénol et de l'acide carbonique.

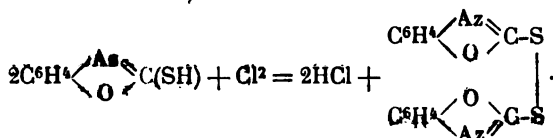
De plus, il n'y a pas d'oxyhydre, car PCl^5 donne un dérivé chloré dans le noyau benzénique.

L'auteur a recherché aussi la formule de constitution du thio-carbonyl-o.-amidophénol. Il adopte la formule



Ici, en effet, l'éthyl-dérivé se décompose quand on le chauffe à 150-180° en tube scellé avec HCl concentré, en donnant du mercaptan, de l'acide carbonique et de l'amidophénol. Il y a donc un groupe SH .

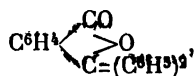
De plus, le thiocarbamidophénol en solution chlorhydrique, traité par le chlorure de chaux, donne un disulfide



On obtient le même corps en traitant le dérivé iodé par une solution d'iode.

L, BY.

Sur le méta- et le para-phénylène-diphényl-carbenyle (iso- et téréphtalophénone); E. NÖLTING et O. KÖHN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 146). — La phthalophénone a pour formule de constitution :



correspondant au chlorure de phtalyle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{CCl}_2 \end{array}$. Au contraire,

ses isomères iso- et téréphtalophénone semblent avoir une constitution symétrique, ce qui est démontré par le travail des auteurs ; il y a donc lieu de les appeler métadibenzoylbenzine et paradibenzoylbenzine.

Isophthalophénone. — On la prépare par la méthode d'Ador. Elle donne avec 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1 d'alcali une monoxime qui fond à 201° ; avec un excès d'hydroxylamine une dioxime soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Téréphtalophénone. — Elle se prépare comme son isomère par le chlorure de téréphtalyle, la benzine et le chlorure d'aluminium.

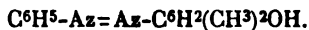
En même temps on obtient de l'acide parabenzoylbenzoïque, qui fond à 194°. Cette acétone fond à 156-57°.

Elle réagit avec l'hydroxylamine comme la précédente. La monoxime fond à 212-213°.

L. BV.

Sur les dérivés azoïques du métaxylnol; E. GREVINGK (*D. ch. G.*, t. 19, p. 148). — On mélange une solution alcoolique de métaxylnol $C^6H^5 \begin{smallmatrix} \nearrow (CH^3)^2 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}_{(1.3)}^{(4)}$ avec le chlorhydrate

de diazobenzine; il se forme une masse goudronneuse, brun-rouge, qui se solidifie et devient cristalline au bout de quelque temps. Purifiée par cristallisations dans l'acide acétique et la ligroïne, la combinaison azoïque se présente sous la forme de fines aiguilles d'un rouge tirant sur le violet, qui fondent à 175° :



C'est le phénylazométaxylnol qui est insoluble dans l'eau, soluble dans les autres dissolvants. L'acide diazobenzinesulfonique s'unit aussi avec le métaxylnol en solution alcoolique. Le sel de sodium se précipite sous forme de flocons brun-jaune, quand on ajoute une solution de sel marin. Le sel de baryum est aussi presque insoluble. Il est anhydre.

La réduction donne de l'acide sulfanilique et de l'amidoxylnol qui présente les réactions des orthoamidophénols. Le phénylazométaxylnol a donc son azote dans la position ortho par rapport à l'oxydryle du phénol.

L. BV.

Transformation des homologues du phénol en amines primaires et secondaires; Rachel LLOYD (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1254). — L'isobutylphénol, l'iso-amylphénol, le thymol et le carvacrol, chauffés longtemps à 320-350° avec du bromure de zinc ammoniacal et du bromure d'ammonium ou avec les chlorures correspondants se transforment en amines primaires et secondaires. On obtient le meilleur rendement en amines en partant du carvacrol, qui donne environ 70 0/0 de son poids en amines, tandis que les autres phénols cités donnent 45 à 60 0/0.

Les homologues supérieurs du phénol se comportent donc comme le phénol lui-même et comme les crésols, quoique cependant ils réagissent moins facilement dans les conditions indiquées.

Le bromure de zinc ammoniacal et le bromure d'ammonium donnent incontestablement de meilleurs résultats que les chlorures correspondants. Parmi les amines primaires ainsi obtenues par

l'auteur, la *carvacrylamine* $C^{10}H^{13}AzH^2$, qui n'a pas encore été décrite jusqu'à présent, se présente sous la forme d'une huile incolore, qui ne se concrète que très difficilement dans un mélange réfrigérant et distille de 241 à 242°. Ses dérivés sont facilement cristallisables. Le *sel double de platine* $(C^{10}H^{13}AzH^2.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en aiguilles jaunes.

L'*acétylcarvacrylamine* $(C^{10}H^{13}.H)AzC^2H^3O$ cristallise en tables blanches, fusibles à 115°.

La *benzoylcarvacrylamine* $(C^{10}H^{13}.H)AzC^7H^5O$ fond à 102°. Les bases secondaires, la *diphénylisobutylamine* $C^4H^9(C^6H^4)^2AzH$, la *diphénylisoamylamine* $(C^5H^{11}C^6H^4)^2AzH$, la *dithymyl-* et la *dicarvacrylamine* $(C^{10}H^{13})^2AzH$ se présentent sous la forme d'huiles distillant au-dessus de 300°. Les deux dernières bases possèdent une odeur agréable. L'auteur a préparé, pour caractériser toutes ces bases, leurs dérivés acétylés et benzoylés, ainsi que leurs sels de platine.

En essayant de préparer les picrates de diphénylisoamylamine et de dithymylamine, l'auteur a obtenu des corps bien cristallisés, mais il reste dans les eaux-mères une grande quantité de base. L'analyse des cristaux correspondrait à peu près à celle de l'acide picrique, cependant ils sont doués de propriétés différentes et en particulier n'ont plus le caractère d'un acide. L'auteur se propose d'étudier de plus près ces combinaisons.

F. R.

Constitution de quelques dérivés de la quinone;

A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1303). — L'auteur a démontré dernièrement (*Bull.* t. 47, p. 135) par la transformation de l'acide quinone-dioxy-p-dicarbonique en acide nitranilique que ce dernier doit être considéré comme une p-dinitro-dioxyquinone. Ce résultat auquel est arrivé presque en même temps Nietzki, ne concorde pas avec les recherches faites avec beaucoup de soin par Lévy (*Bull.*, t. 46, p. 27), d'après lequel les dérivés chlorés et bromés de l'acide nitranilique doivent être considérés comme des dérivés ortho-dihalogénés.

L'auteur, dans le but de chercher à expliquer cette anomalie, a d'abord remplacé les carboxyles de l'acide dioxyquinone-dicarbonique par les halogènes et a comparé en particulier la dibromo-dioxyquinone avec l'acide bromanilique; il a trouvé que le composé obtenu par l'action de l'acide bromhydrique et du brome sur le sel de sodium de l'acide dioxy-quinone-dicarbonique est complètement identique à l'acide bromanilique.

L'auteur fait, pour expliquer ce résultat inattendu, plusieurs sup-

positions, pour le détail desquelles nous renvoyons le lecteur au mémoire original. L'une d'elles en particulier est basée sur le fait que quelques dérivés quinoniques se présentent sous deux modifications, qui se distinguent probablement l'une de l'autre par des groupements différents des atomes. L'éther quinone-hydro-dicarbonique d'Herrmann par exemple, qui réagit d'après Baeyer comme un dérivé hydroxylé et doit être considéré comme un éther dioxytéréphtalique, existe d'après les recherches cristallographiques de Lehmann sous deux modifications différentes, l'une colorée, l'autre incolore; la seconde s'obtient à une température plus élevée que la première. Herrmann admet que la première modification serait un dérivé quinonhydrique renfermant le groupement $\text{CO} \cdot \text{CH}$ et la seconde un dérivé hydroquinonique renfermant le groupement $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}$.

L'éther dioxiquinone-dicarbonique se présente également sous deux modifications, l'une colorée, l'autre incolore; l'une est probablement l'éther quinone-hydrodicarbonique et l'autre l'éther hydroquinone-dicarbonique.

P. R.

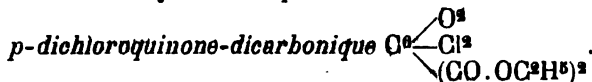
Dérivés de l'éther quinone-p-dicarbonique; A. HANTZSCH et A. ZECKENDORF (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1908). — Lœwy avait obtenu par l'action du chlore sur l'éther dioxiquinonedicarbonique une substance qui ne fait plus partie de la série aromatique, et dont les auteurs ont continué l'étude.

Le composé obtenu par Lœwy cristallise en prismes verdâtres, fusibles à 93° ; il possède la formule



de l'éther tétrachlorodiacétone-adipique, dont la constitution est prouvée par le fait qu'il se décompose quantitativement par l'action de l'ammoniaque en une molécule d'oxamide $(\text{CO})^2(\text{AzH}^2)^2$, deux molécules de dichloracétamide $\text{CHCl}^2 \cdot \text{COAzH}^2$ et deux molécules d'alcool.

L'action du chlore sur l'éther quinone-hydro-dicarbonique et sur l'éther succinyle-succinique donne le même résultat final, soit l'éther



Cet éther fond à 185° . Les deux atomes de chlore qu'il renferme sont peu stables; ils sont facilement éliminés par la lessive de soude sans que l'éther soit saponifié et il se forme de l'éther dioxiquinone-dicarbonique fusible à 152° ; avec l'ammoniaque on obtient l'éther

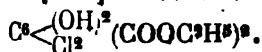
p.-diamidoquinone-dicarbonique $C^6O^2H(AzH^3)^2(COOC^2H^5)^2$ qui cristallise en feuillets jaunes, fusibles vers 270°.

Il se forme en même temps dans cette réaction l'éther *chloro-amido-quinone-dicarbonique* $C^6O^2Cl.AzH^3.(COOC^2H^5)^2$.

Les amines aromatiques primaires donnent avec l'éther dichloro-quinone-dicarbonique des combinaisons colorées et bien cristallisées; l'*o*-toluidine fournit une combinaison rouge, la β -naphthylamine un produit rouge-brun, la diméthylaniline une solution bleue qui laisse déposer une substance amorphe, gris-bleu.

Produit de réduction de l'éther dichloroquinone-dicarbonique.

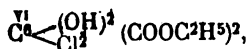
— Réduit par le zinc en poudre, en solution acétique, l'éther fournit un dérivé cristallisé en aiguilles fusibles à 123°, qui se distingue complètement de tous les autres dérivés décrits dans ce mémoire, du groupe de l'éther succinylsuccinique, par l'absence de couleur. Ce composé, qui prend naissance par l'adjonction de deux atomes d'hydrogène, peut être considéré comme de l'éther *dichlorohydroquinone-dicarbonique* (éther dichloro-dioxytéréphthalique)



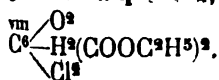
Il dérive de $C^{12}H^{14}O^6$, éther quinonehydro-dicarbonique ou éther dioxytéréphthalique, dont il est le produit de substitution dichloré. Cela paraît étonnant au premier abord, si l'on considère que le composé chloré est incolore, tandis que l'éther non chloré est coloré; on ne comprend pas que la substitution de deux atomes de chlore aux deux atomes d'hydrogène du composé coloré le rende incolore. Ceci s'explique cependant en tenant compte des deux modifications observées par Lehmann pour l'éther $C^{12}H^{14}O^6$, et dont il a pu également constater l'existence pour l'éther $C^{12}H^{12}Cl^2O^6$.

Lorsqu'on fait fondre les aiguilles de l'éther chloré et incolore, et qu'on refroidit rapidement, il se dépose des feuillets jaune-vert, dichroïques, stables à la température ordinaire, mais qui se transforment facilement à une douce chaleur en aiguilles incolores.

La modification incolore et stable serait un dérivé hydroxy-benzolique, soit un éther hydroquinone-dicarbonique



tandis que la modification colorée, instable, serait un dérivé hydrogéné de la quinone, un éther dichloro-quinone-hydrodicarbonique

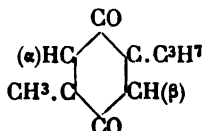


Quant à l'éther non chloré c'est la modification incolore qui est

instable (éther hydroquinone-dicarbonique) et la modification colorée qui est stable et existe en tant qu'éther quinone-hydro-dicarbonique.

F. R.

Sur les chloro et bromothymoquinones isomériques; K. SCHNITER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1316). — Les recherches de Hantzsch et de Léwy sur la constitution des acides aniliques ont engagé l'auteur à examiner aussi les rapports isomériques des quinones et à chercher de nouvelles preuves constatant, pour la thymoquinone



l'inégalité des atomes d'hydrogène α et β .

Il est arrivé à ce but en étudiant les dérivés monosubstitués de la thymoquinone qui ne sont que peu connus jusqu'ici; cette étude lui a également fourni un résultat inattendu, c'est que l'on obtient la même thymoquinonechlorobromée, soit en introduisant du chlore puis du brome dans la thymoquinone, soit en y introduisant le brome puis le chlore, ce que l'auteur explique du reste en examinant le processus de ces réactions appuyé par des preuves expérimentales.

α -Chlorothymo-hydroquinone ($\text{T} = \text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2$) $\text{TH}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}(\alpha) \\ \text{H}(\beta) \end{array} \right.$. — On l'obtient en introduisant la thymoquinone en poudre dans de l'acide chlorhydrique saturé à 0°; longues aiguilles fusibles à 70°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, difficilement solubles dans la ligroïne.

α -Chlorothymoquinone $\text{T} \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}(\alpha) \\ \text{H}(\beta) \end{array} \right.$. — S'obtient en distillant l'hydroquinone avec une solution de perchlorure de fer; c'est une huile distillable avec la vapeur d'eau, qui donne, par l'action de l'acide chlorhydrique et du perchlorure de fer, la dichloro-thymoquinone.

β -Bromothymohydroquinone $\text{TH}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}(\alpha) \\ \text{Br}(\beta) \end{array} \right.$. — Aiguilles incolores, fusibles à 53°. Comme on le remarquera, quoique ce dérivé soit préparé de la même manière que le dérivé chloré correspondant, l'atome de brome n'y remplace pas le même atome d'hydrogène que le chlore.

β -Bromothymoquinone $\text{T} \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Br} \end{array} \right.$. — Feuilletés jaunes et brillants, fusibles à 45°.

α -Chloro- β -bromothymohydroquinone $\text{TH}^2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl}(\alpha) \\ \text{Br}(\beta) \end{smallmatrix} \right.$. — Préparée en traitant soit le dérivé α -chloro par l'acide bromhydrique, soit le dérivé β -bromo par l'acide chlorhydrique. Aiguilles fusibles à 63°.

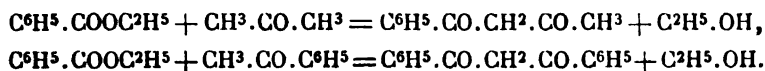
α -Chloro- β -bromothymoquinone $\text{T} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Cl}(\alpha) \\ \text{Br}(\beta) \end{smallmatrix} \right.$. — Obtenue soit par distillation de l'hydroquinone ci-dessus avec le perchlorure de fer, soit par bromuration directe de l' α -chloroquinone. Feuilletés jaunes, fusibles à 87°.

β -Chlorothymoquinone $\text{T} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H}(\alpha) \\ \text{Cl}(\beta) \end{smallmatrix} \right.$. — Obtenue par l'action du chlore sur la β -bromothymoquinone en solution dans le chloroforme; huile distillable avec la vapeur d'eau.

β -Chloro- α -bromothymoquinone $\text{T} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Br}(\alpha) \\ \text{Cl}(\beta) \end{smallmatrix} \right.$. — Obtenue par le même procédé que son isomère, en partant de la β -chlorothymoquinone, cristallise en feuilletés jaunes, fusibles à 78°. r. r.

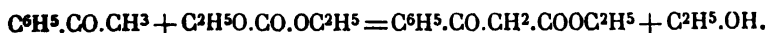
Introduction de radicaux acides dans la molécule des acétones: L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 655). —

L'auteur indique quelques cas particuliers d'une réaction qu'il considère comme générale pour l'obtention de diacétones de la formule (R désignant un radical d'acide organique) : $\text{R.CO.CH}^2.\text{COR}$. Il suffit de faire agir l'éthylate de sodium, débarrassé d'alcool, sur un mélange de l'acétone et de l'éther acide. L'action de l'éther benzoïque, en particulier, sur l'acétone et sur l'acétophénone, fournit la benzoylacétone et la benzoylacétophénone suivant les équations :



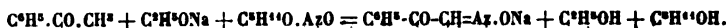
La dernière réaction surtout a lieu avec la plus grande facilité. Si l'on ajoute de l'éthylate de sodium à un mélange d'éther benzoïque et d'acétophénone, le liquide s'échauffe et se prend en une masse cristalline jaune-clair, formée par le sel de sodium de la benzoylacétophénone (ou *dibenzoylméthane*). Un épuisement à l'eau froide et à la soude étendue fournit une solution jaune, dans laquelle un courant d'acide carbonique détermine la séparation de dibenzoylméthane presque pur.

Avec le carbonate d'éthyle et l'acétophénone, on obtient un corps bouillant à une température élevée, et de l'éther benzoylacétique, d'après l'équation :



On peut aussi obtenir des nitrosoacétones avec les acétones et

les éthers nitreux. Si, par exemple, on dissout du sodium dans 20 fois son poids d'alcool, et qu'on ajoute, en refroidissant avec soin, de l'acétophénone et du nitrite d'amyle, le mélange au bout de 24 heures de séjour au froid, en vase clos, se prend en une masse rouge brunâtre formée par le sel de sodium de la *nitroso-acétophénone* :



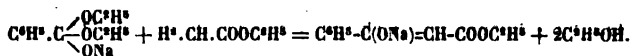
En lavant à l'éther, dissolvant dans l'eau et ajoutant de l'acide acétique, on sépare la nitrosoacétone, qui cristallise en prismes fusibles à 126-127°; sa solution sulfurique se colore en orangé intense par addition de phénol; elle présente les propriétés d'un acide assez énergique. La chaleur la décompose en acide benzoïque et acide cyanhydrique.

L'auteur termine en recommandant l'action des alcoolates de sodium pour la condensation des aldéhydes avec les acétones. Ainsi, en abandonnant au froid un mélange de 12 grammes d'acétophénone et de 10^{gr},5 d'aldéhyde benzoïque avec 8 centimètres cubes de méthylate de sodium à 20 0/0, il a obtenu 17 grammes de *benzylidène-acétophénone*, $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}_5$, fusible à 57°.

A. FB.

Sur un nouveau mode de formation de l'éther benzoylacétique ; L. CLAISEN et O. LOWMAN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 651). — On chauffe au bain-marie 300 grammes d'éther benzoïque avec 140 grammes d'éthylate de sodium, séché à 200° dans un courant d'hydrogène, jusqu'à ce que le mélange se soit pris en une masse compacte, brunâtre. On ajoute 350 grammes d'éther acétique, et on chauffe pendant 15 heures au bain-marie. La masse refroidie est additionnée de 150 grammes d'acide acétique, puis d'eau, et l'huile qui se sépare, lavée au carbonate de sodium, puis séchée sur la potasse, est soumise à la distillation fractionnée à une faible pression (20^{mm}). Il passe d'abord une petite quantité d'éther acéto-acétique, puis, à 110-120°, de l'éther benzoïque non altéré, et, à 165-175°, de l'éther *benzoylacétique* pur (100 grammes environ); il reste dans le résidu une petite quantité d'acide déhydrobenzoylacétique.

Les auteurs supposent que, dans cette réaction, le produit d'addition de l'éther benzoïque et de l'éthylate de sodium agit sur l'éther acétique, d'après l'équation suivante :



A. FB.

Sur les acides mono- et dioxytoluylques; S. WEIN-REICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 981). — Pour obtenir l'acide mono-oxytoluylque, on transforme la p.-toluidine en nitrile de l'acide p.-toluylque, par la méthode de Sandmeyer, et ce nitrile est transformé en acide p.-toluylque par un chauffage de trois quarts d'heure avec de l'acide sulfurique. On purifie l'acide obtenu en le dissolvant dans le carbonate de sodium, le reprécipitant par l'acide chlorhydrique, et le faisant cristalliser dans l'alcool étendu. Puis on le transforme en acide sulfoné en le chauffant pendant 10 à 12 heures au bain d'huile, à 150-160°, avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré. On traite par le carbonate de baryum, et on fait cristalliser le sel de baryum dans l'eau, qui le dissout aisément. On fond ensuite le toluylsulfonate de potassium avec 4 fois son poids de potasse, on acidifie la solution aqueuse et on distille dans un courant de vapeur d'eau; le résidu contient une petite quantité d'acide téréphthalique. L'acide oxytoluylque se sublime en belles aiguilles, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans la benzine et l'éther de pétrole, fusibles à 206-207°,

répondant à la formule
$$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$$
.

Pour obtenir l'acide dioxytoluylque, on chauffe en tubes scellés, à 250°, l'acide p.-toluylque avec de l'acide sulfurique cristallisé et de l'anhydride phosphorique. Le produit de la réaction, masse épaisse d'un rouge foncé, est dissous dans l'eau et bouilli avec du carbonate de baryum. Par concentration de la solution aqueuse, on obtient le sel acide de baryum de l'acide toluyldisulfonique,

$$(\text{C}^6\text{H}^2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown (\text{SO}^3)^2 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array})\text{Ba} + 5\text{H}^2\text{O},$$
 qu'on purifie par cristallisation dans l'eau.

Il perd son eau à 120°.

On transforme ce sel en sel de potassium, qu'on fond avec 4 fois son poids de potasse. Le produit obtenu, dissous dans l'eau et acidifié, est épuisé par l'éther. L'acide ainsi préparé se sublime en aiguilles incolores, qu'on purifie en les dissolvant dans une petite quantité d'alcool et traitant la solution par le toluène bouillant. L'acide passe en solution dans le toluène; on le fait cristalliser à nouveau dans l'éther de pétrole. Il fond à 175-176°, est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, peu soluble dans le toluène, la benzine et l'éther de pétrole.

A. FB.

Oxydation de l'acide hydropipérique; C. REGEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 414). — Les acides α et β -hydropipériques

ont très probablement la constitution suivante :



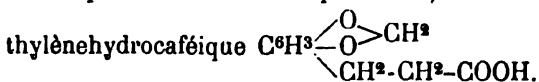
L'auteur a soumis ces corps à l'action des oxydants dans le but de déterminer définitivement la structure des chaînes latérales.

I. OXYDATION DE L'ACIDE α -HYDROPIPÉRIQUE. — L'oxydation avec le permanganate de potassium en solution alcaline est énergique; il est nécessaire d'employer une solution à 2 0/0 et de l'introduire goutte à goutte dans la solution alcaline de l'acide. Le liquide se colore en vert, puis en jaune. On peut séparer du produit de la réaction les corps suivants : du pipéronal (fusible à 37°), de l'acide pipéronylique (fusible à 227°), de l'acide α -hydropipérique non attaqué, enfin un corps neutre fondant à 104°,5 et présentant les propriétés d'une oxylactone.

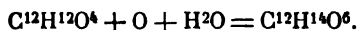
Oxypipérhydrolactone $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^5$. — Soluble dans la soude; cristallise en belles aiguilles dans un mélange de chloroforme et de ligroïne; fond à 104°,5. L'analyse confirme la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^5$.

Acide dioxypipérhydrique $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^6$. — A une solution d'oxypipérhydrolactone dans la soude, on ajoute à 0° un petit excès d'acide sulfurique. Au bout de quelques minutes l'acide se sépare sous forme de cristaux blancs, fondant à 123° après 2 cristallisations. On peut transformer inversement l'acide en lactone.

OXYDATION DE L'ACIDE β -HYDROPIPÉRIQUE (fusible à 131°). — Cet acide, oxydé comme l'acide α , donne des acides fondant, l'un à 165, l'autre à 85°. Le premier est un acide dioxypipérhydrique qui ne donne pas la lactone correspondante; le second est de l'acide méthylènehydrocaféique



Les réactions précédentes prouvent que, lors de l'oxydation des acides hydropipériques, les atomes de carbone à double liaison fixent un atome d'oxygène, et immédiatement après une molécule d'eau :



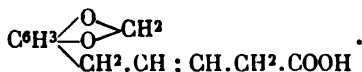
La formation de l'acide méthylènehydrocaféique s'explique aisément en admettant que la chaîne latérale se trouve scindée à l'endroit de la double liaison. Ce fait important que l'acide dioxypipérhydrique (fusible à 165°) ne donne pas de lactone, démontre péremptoirement que l'acide β -hydropipérique a la constitution suivante :



L'acide fondant à 165° a très probablement la constitution :



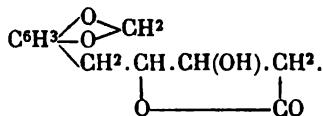
L'acide α -hydropipérique donnant l'oxypipérhydrolactone, l'un des carbones à double liaison a la position γ . Quant à l'autre carbone à double liaison, il occupe probablement la position β :



L'acide dioxypipérhydrique fusible à 123° serait :

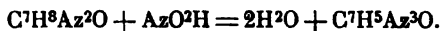


et la lactone correspondante :



E.

Action de l'acide azoteux sur l'o-amidobenzamide;
A. WEDDIGE et **H. FINGER** [*J. f. pr. Ch.*, (2) t. **35**, p. 262].
 — Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de nitrite de sodium et de chlorhydrate ou de nitrate d'o-amidobenzamide, il se dépose des aiguilles d'un jaune brunâtre, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante : on obtient ainsi des lamelles brillantes, fusibles avec décomposition à 213°, et ayant pour formule $\text{C}^7\text{H}^5\text{Az}^3\text{O}$. La réaction est donc conforme à l'équation

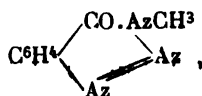


Le nouveau composé présente des propriétés acides ; traité par la soude alcoolique, il donne de petites lamelles ayant pour formule $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^3\text{O} \cdot \text{Na}$; il fournit également un dérivé ammoniacal, peu stable, et un dérivé argentique, explosif. Lorsqu'on traite le sel sodique par l'iodure de méthyle et l'alcool à 110-120°, on le convertit en *éther méthylique* $\text{C}^7\text{H}^4\text{Az}^3\text{O}(\text{CH}^3)$, qui cristallise en longues aiguilles soyeuses fusibles à 123°.

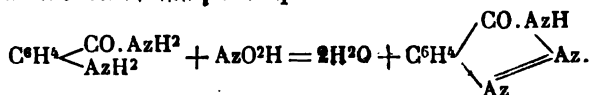
Le même éther peut être préparé également par l'action de l'acide nitreux sur l'o-amido-méthylbenzamide



on en déduit pour cet éther la formule de constitution



et par suite, on est conduit à exprimer l'action de l'acide azoteux sur l'o-amidobenzamine par l'équation



AD. F.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'acétanilide ; A. MICHAËL [*J. f. pr. Ch.* (2) t. 35, p. 207]. — Un mélange d'acétanilide (10 grammes = 1 molécule) et de perchlorure de phosphore (48 grammes = 3 molécules) donne lieu à froid à une vive réaction : lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique à la température ordinaire, on chauffe au bain-marie pour terminer la réaction, et on traite le tout par l'eau. On obtient ainsi des cristaux, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool, et qui répondent à la formule $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^3\text{Az}^2$. Le nouveau corps forme de grands prismes clinorhombiques, fusibles à $116^{\circ},5-117^{\circ}$. Il n'est altéré ni par les acides ni par les alcalis. Les eaux-mères alcooliques abandonnent par évaporation de grandes lamelles, dont la composition n'a pas été établie.

Si au lieu de chauffer le mélange d'acétanilide et de perchlorure de phosphore, on le laisse réagir pendant longtemps à la température ordinaire, on obtient, en terminant la préparation comme précédemment, de longues aiguilles d'un jaune citron, fusibles à $227-229^{\circ}$ et ayant pour composition $\text{C}^{36}\text{H}^{36}\text{Cl}^7\text{Az}^4$. Les eaux-mères renferment un corps solide, dont la nature n'a pas été déterminée.

AD. F.

Sur l'acide tannique du bois de chêne ; C. BÖTTINGER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 761). — Sous le nom d'extrait de bois de chêne, le commerce livre un acide tannique à l'état de liquide brun, plus ou moins épais, que l'eau froide dissout en laissant un résidu pulvérulent, jaune-grisâtre, qu'on sépare par filtration, après avoir ajouté 20 parties d'eau pour 1 partie d'extrait. Le brome ne donne de précipité dans la solution qu'après un très long temps.

Pour séparer l'acide tannique, on évapore sa solution aqueuse

au bain-marie jusqu'à ce que le résidu puisse être réduit en poudre fine, et on chauffe cette poudre pendant plusieurs heures, au bain-marie, avec de l'anhydride acétique; elle est ainsi transformée en dérivé acétylé. La matière colorante, que l'acide renferme souvent, est également acétylée, mais le corps formé est insoluble dans l'anhydride et dans l'acide acétique. Comme l'acide acétyltannique perd facilement son acétyle quand on le fait digérer avec de l'acide acétique, il faut, lorsqu'il y a lieu de le séparer de la matière colorante, traiter de nouveau par l'anhydride acétique le produit qui se précipite lorsqu'on verse la solution acétique dans l'eau.

La poudre ainsi obtenue est lavée à l'eau, jusqu'à ce que ce dissolvant ait une réaction neutre; on la sèche dans l'air sec, dans lequel elle perd peu à peu son acide acétique. Ce dérivé acétylé est insoluble dans l'eau et l'alcool froid; l'alcool absolu bouillant lui enlève son acétyle; il est soluble dans l'éther acétique, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther acéto-acétique, l'acide pyruvique, le lévulate d'éthyle, l'acide sulfurique concentré et froid; ce dernier dissolvant lui fait perdre son acétyle. Il en est de même de l'acide chlorhydrique concentré. L'acide tannique formé passe ensuite à l'état d'anhydride, insoluble dans l'alcool, comme l'acide tannique lui-même.

Cet anhydride est transformé par le brome en une masse jaune, insoluble dans l'eau. Chauffé en tubes scellés, à 130°, avec de la potasse alcoolique et de l'iodure d'éthyle, il fournit un éther éthylique brunâtre, très soluble dans l'alcool et l'éther acétique, insoluble dans la soude, qui le saponifie peu à peu. Cet éther se boursouffle en fondant et fournit une huile dont une portion bout au-dessous de 240° et contient des dérivés de la pyronatéchine; il résiste assez bien à l'action du permanganate de potassium; le brome détermine dans la solution chloroformique la précipitation d'une huile, produit d'addition et de substitution bromé.

L'acide acétyltannique est insoluble à froid dans le carbonate de sodium étendu; à chaud il se dissout en perdant de l'acétyle; la soude opère plus rapidement la même décomposition. La chaleur le décompose en dégageant des vapeurs douées d'une odeur forte. L'acide chlorhydrique étendu fournit l'acide tannique, puis une matière colorante rouge, insoluble dans l'alcool. L'acide chlorhydrique concentré, en tubes scellés, à 140°, fournit une masse fortement colorée, et de l'acide acétique, de l'acide carbonique et du chlorure de méthyle.

L'acide acétyltannique répond à la formule $C^{15}H^7(C^2H^3O)^5O^9$. Fondu avec de la potasse, il fournit de l'acide acétique, de très

petites quantités d'acide protocatéchique, et un phénol. Pour préparer l'acide tannique correspondant à ce dérivé acétylé, on chauffe ce dernier pendant deux heures à 135°, en tubes scellés, avec de l'eau. La liqueur obtenue est évaporée à 25°, le résidu est dissous dans l'alcool absolu, celui-ci évaporé à température basse, et la solution aqueuse du résidu concentrée dans l'air sec. On obtient ainsi une masse fournissant par pulvérisation une poudre jaune-brunâtre d'acide tannique du bois de chêne. Sa solution aqueuse ne précipite pas par le brome; un excès de soude donne un précipité brun; l'acétate de plomb, un précipité blanc-jaunâtre; la chaux, un précipité floconneux blanc; avec les terres alcalines, on obtient un précipité après addition d'ammoniaque.

Cet acide tannique répond à la formule $C^{15}H^{10}O^9 + 2H^2O$. L'action du brome sur son dérivé acétylé montre qu'il se rapproche de l'acide dibromoquercitannique, de l'acide tannique d'Hemlock, et d'un grand nombre d'autres acides tanniques. Il semble qu'on doive le considérer comme un éther méthylique de l'acide digallique. Lorsqu'on ajoute du brome à la solution chloroformique de son dérivé acétylé, on obtient une masse épaisse, qu'on traite par le chloroforme, puis l'acide sulfureux et l'eau. On a ainsi une poudre jaune, très soluble dans le carbonate de sodium étendu, le chloroforme, l'alcool absolu, l'éther acétique et l'acide sulfurique concentré. Chauffé à 140° avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps fournit une masse colorée, de l'acide carbonique, de l'acide acétique et du chlorure de méthyle; il perd son brome par ébullition avec de l'eau et de la magnésie. Il constitue un dérivé monobromé, renfermant un groupe acétyle, $C^{15}H^{10}Br(C^2H^3O)O^9$, mélangé à un composé plus riche en brome. Le brome, en agissant sur sa solution chloroformique, fournit le composé $C^{15}H^7Br^4(C^2H^3O)O^9$.

A. FB.

Sur les sulfazides ; H. LIMPRICHT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1238). — Ces substances, qui ont reçu d'E. Fischer le nom de *sulfazides*, prennent naissance dans l'action de l'acide sulfurique sur les combinaisons diazoïques, d'un chlorure d'acide sulfoné sur une hydrazine, d'un acide sulfinique sur le chlorhydrate d'une hydrazine, enfin dans la réduction d'un acide diazosulfoné par la poudre de zinc et l'acide acétique. On a remarqué de plus que les sulfazides se transformaient par ébullition avec la potasse en acides sulfiniques.

Pour la préparation de la sulfazide, on dissout la base dans de l'alcool à 95° saturé d'acide sulfureux et on dirige dans le mélange.

de l'acide nitreux ou on ajoute une solution concentrée de nitrite de soude.

I. *Phénylbenzinesulfazide* $C^{12}H^{12}Az^2SO^2$. — On part de l'aniline et on opère comme il a été dit; mais il faut avoir grand soin de refroidir le mélange pendant tout le temps de la réaction, soit par de la neige, soit par un mélange réfrigérant. Le liquide se colore, il se dégage un gaz; on abandonne le tout à basse température et quand on ajoute de l'eau, il se forme le précipité de phénylbenzine-sulfazide, qui fond à 148-150° (Fischer, Königs et Escales 145-147°).

Pour obtenir l'acide sulfinique, on chauffe la sulfazide avec de l'eau de baryte dans un ballon; il se dégage de la benzine qui passe avec la vapeur d'eau et il reste le sulfiniate de baryum.

II. *M.-nitrophénylnitrobenzinesulfazide*. — On part de la méthanililine. On obtient une poudre composée d'aiguilles microscopiques, solubles dans l'alcool chaud, l'acétone et l'acide acétique, moins solubles dans le chloroforme et l'éther, difficilement dans la ligroïne et le sulfure de carbone et enfin pas du tout dans l'eau. Elle fond en se décomposant à 160-162°.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid avec effervescence en donnant une coloration jaune, qui se forme quand on chauffe. Les acides étendus ne la dissolvent pas. La lessive de soude étendue la dissout sans effervescence avec une coloration brune, et les acides la reprécipitent inaltérée. Quand on chauffe les solutions alcalines, il se dégage de l'azote et on sent l'odeur de nitrobenzine. L'ammoniaque agit comme la soude, mais la dissout moins facilement. La liqueur de Fehling et la solution des sels d'argent dans l'ammoniaque sont lentement réduites à froid.

Acide métanitrobenzolsulfinique. — On l'obtient facilement en précipitant son sel de potassium par l'acide sulfurique. Il fond à 95°. Il s'oxyde à l'air et se transforme en acide sulfonique. Le sel de potassium et celui de baryum sont très solubles, celui d'argent l'est très peu.

III. *P.-nitrophénylnitrobenzinesulfazide*. — Ses propriétés sont semblables à celles de la précédente; elle fond à 160°. L'acide sulfinique fond à 120°.

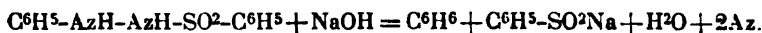
IV. *O.-nitrophénylnitrobenzinesulfazide*. — Ce sont des prismes microscopiques fondant à 150° en se décomposant.

V. *O.-toluyltoluènesulfazide*. — Aiguilles blanches et brillantes fondant à 140-142°. L'acide sulfinique, dont le sel de baryum est très soluble, fond à 80°.

VI. *P.-toluyltoluènesulfazide*. — Petites aiguilles fondant à 140°.

VII. *Nitrotolynitrotoluènesulfazide*. — Obtenu en partant de la p.-nitroorthotoluidine. Petits prismes fondant à 140-142°.

L'action des alcalis sur les sulfazides peut être représentée par l'équation suivante :



On admet la formation intermédiaire du corps :



qui se décomposerait en donnant :



L. BV.

Combinaisons sulfo-imidées ; P.-T. CLÈVE (*D. ch.*, G., t. 30, p. 1534). — L'auteur désigne sous le nom de combinaisons sulfo-imidées une série de composés organiques renfermant le radical bivalent AzH-SO^2 . Elles prennent naissance par l'action de l'acide iodhydrique sur les chlorures des acides nitro-sulfo-niques, quelle que soit la position relative des groupes AzO^2 et SO^2Cl .

Les combinaisons sulfo-imidées sont en général indifférentes, très stables, solides et cristallisables, à l'exception de la para-sulfo-imido-benzine qui paraît être liquide.

L'auteur a préparé les suivantes :

O.-sulfo-imido-benzine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}$ ⁽¹⁾₍₂₎. — On fait agir l'acide iodhydrique étendu par de l'acide acétique sur l'o.-sulfo-chlorure de nitrobenzine. Le mélange s'échauffe et on obtient une masse cristalline qu'on lave avec de l'alcool et qu'on fait cristalliser dans l'acide acétique. La combinaison purifiée cristallise en aiguilles fusibles à 193°.

M.-sulfo-imidobenzine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}$ ⁽¹⁾₍₃₎. — Aiguilles jaunes, fusibles à 83°.

P.-sulfo-imido-benzine. — Composé huileux qui n'a pas pu être analysé.

$\alpha_1 = \alpha_2$.-*Sulfo-imido-naphtaline* $\text{C}^{10}\text{H}^8 \begin{smallmatrix} \text{SO}^2 \\ \text{AzH} \end{smallmatrix}$. — Petits cristaux, fusibles à 167°. On peut faire bouillir pendant plusieurs heures cette combinaison avec la lessive de soude sans décomposition.

β -*Sulfo-imido-naphtaline*. — Aiguilles jaunes, fusibles à 180°.

γ -*Sulfo-imido-naphtaline*. — Aiguilles jaunes, difficilement solubles dans l'acide acétique et l'alcool, fusibles à 124°.

δ-Sulfo-imido-naphtaline. — Se présente de même que la précédente mais fond à 173°.

Les combinaisons sulfo-imidées ne sont pas volatiles sans décomposition ; elles ne fournissent aucun sel soit avec les acides, soit avec les bases et l'on peut admettre qu'elles renferment le groupement bivalent $\text{SO}^2\text{-AzH}$ comme les lactones CO-AzH ou comme les lactones CO-O .

F. R.

Sur la thioparatoluidine, J. TRUHLAR (*D. ch. G.*, 30, p. 664). — La thiopara-toluidine se forme en chauffant la toluidine avec du soufre et un excès d'oxyde de plomb. On obtient des lamelles volumineuses, incolores, fusibles à 103°. Ce produit, traité par l'acide nitreux, et associé aux naptols ou aux naphtylamines, fournit des matières colorantes qui sont employées industriellement. Un bon procédé de purification de la thiotoluidine commerciale consiste à précipiter à plusieurs reprises ses solutions par un excès d'acide chlorhydrique ; la solution du chlorhydrate du dernier traitement est additionnée à chaud d'acide chlorhydrique jusqu'au commencement de précipitation et abandonnée à la cristallisation. On obtient par le refroidissement des aiguilles prismatiques de chlorhydrate d'un blanc éclatant. On dissout ce sel dans l'eau et on précipite à froid par l'ammoniaque. On filtre, on lave, on dessèche et on fait cristalliser dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi la base libre $\text{S} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{AzH}^2) \\ \text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)(\text{AzH}^2) \end{matrix}$ en belles lamelles, fusibles à 103°.

Cette base est diacide. Le *bromhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{SAz}^2 \cdot 2\text{HBr}$, cristallise en aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide bromhydrique. L'*iodhydrate* cristallise en aiguilles aplaties de couleur brune, se décomposant à 100° avec dépôt d'iode. Le *picrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{S} \cdot 2\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$ s'obtient en mélangeant des dissolutions benziniques des composants. Il cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses, fusibles à 179°, et déflagrant à une température plus élevée.

Thio-para-acétotoluide $\text{S}(\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$. — On chauffe légèrement la thiobase avec de l'anhydride acétique et, en faisant cristalliser le produit obtenu dans l'alcool, on obtient des aiguilles soyeuses, fusibles à 211°.

Thio-para-benzotoluide $\text{S}(\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^7\text{H}^3\text{O})^2$. — Obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la thiobase, il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles brillantes, fusibles à 185-186°.

Thio-para-crésyluréthane $\text{S}(\text{C}^7\text{H}^6 \cdot \text{AzH} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — On ajoute

du chloroformiate d'éthyle $\text{Cl-CO.OC}^2\text{H}^5$ à une dissolution benzinique de la thiobase ; on laisse reposer pendant trois heures, on filtre, on évapore, on ajoute de l'éther de pétrole qui précipite d'abord des impuretés ; on filtre : au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux, légèrement colorés, qu'on obtient tout à fait blancs par cristallisation dans un mélange d'éther de pétrole et de benzine. L'uréthane ainsi obtenue fond à 113° .

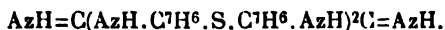
Thio-p.-crésyl-diurée $\text{S}(\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH.CO.AzH}^2)^2 + \text{C}^6\text{H}^6$. — En ajoutant à une dissolution aqueuse froide de chlorhydrate de thio-paratoluidine la quantité calculée de cyanate de potassium, il se forme un précipité, qui, chauffé au bain-marie, se transforme en diurée, qu'on purifie par cristallisation dans la benzine. On obtient ainsi de fines aiguilles jaunâtres, renfermant de la benzine de cristallisation, fusibles à $150-151^\circ$. La benzine ne se dégage que difficilement, même au-dessus de 100° .

Thio-p.-crésyl-disulfo-urée $\text{S}(\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH.CS.AzH}^2)^2$. — On chauffe au bain-marie un mélange de chlorhydrate de thio-paratoluidine et de sulfocyanure d'ammonium en solution aqueuse. La thio-urée se sépare sous la forme d'une masse résineuse, qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau ; enfin on précipite par la ligroïne sa dissolution benzinique : on obtient une poudre blanche amorphe, fusible à $120-121^\circ$.

Thio-p.-crésyl-diphénylsulfo-urée $\text{S}(\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH.CS.AzH.C}^6\text{H}_5)^2$. — Obtenue par évaporation d'une dissolution benzinique de thiobase et de phénylsénévol. Aiguilles prismatiques blanches, fusibles à 134° . Au-dessus de son point de fusion, ce corps fournit de la diphénylsulfo-urée fusible à $150,5-151^\circ$.

Dithio-p.-crésyl-diurée $\text{CO}(\text{AzH.C}^7\text{H}^6.\text{S.C}^7\text{H}^6.\text{AzH})^2\text{CO}$. — On fait passer un courant de COCl^2 dans une dissolution benzinique de thio-p.-toluidine. Au bout de quelque temps, il se sépare une substance jaune, qu'on fait bouillir avec l'ammoniaque alcoolique ; on élimine la thio-p.-toluidine par un lavage à l'alcool ; on dissout l'urée dans une grande quantité d'alcool et on précipite par l'eau. La dithiodiurée est peu soluble dans les dissolvants usuels ; elle se décompose sans fondre lorsqu'on la chauffe.

Dithio-p.-crésyl-disulfo-urée $\text{CS}(\text{AzH.C}^7\text{H}^6.\text{S.C}^7\text{H}^6.\text{AzH})^2\text{CS}$. — On fait bouillir une dissolution alcoolique de thio-paratoluidine avec un excès de sulfure de carbone. Le produit qui se sépare est purifié par un traitement à l'alcool et à l'éther. C'est une poudre blanche, amorphe, insoluble dans les dissolvants usuels, fusible à $228-231^\circ$.

Dithio-p.-crésyl-diguanidine

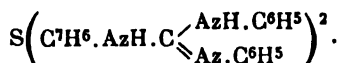
— On l'obtient en chauffant le corps précédent avec de l'ammoniaque alcoolique et de l'oxyde de mercure. C'est une poudre blanche, amorphe, fusible à 194-196°, douée de propriétés basiques bien accentuées. Elle forme un chloroplatinate brun, amorphe, peu soluble dans l'alcool.

Dithio-p.-crésyl-diphénylguanidine

On chauffe au bain-marie la dithio-p.-crésyl-disulfo-urée avec un excès d'aniline et de l'oxyde de mercure. La guanidine se présente sous forme d'une résine fusible à 118-119°, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine.

Thio-p.-crésyl-diphénylguanidine $\text{S}(\text{C}^7\text{H}^6.\text{AzH}.\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH} \end{smallmatrix})^2$.

— On chauffe la thio-p.-crésyl-diphényl-sulfo-urée avec de l'ammoniaque alcoolique et de l'oxyde de mercure; on obtient de petites aiguilles blanches, solubles dans l'éther, l'alcool et la benzine, fusibles à 152-153°.

Thio-p.-crésyl-tétraphényldiguanidine

Se forme par l'action de l'aniline et de l'oxyde de mercure sur la thio-p.-crésyl-diphénylsulfo-urée. C'est une poudre grise, fusible à 106°, très soluble dans l'alcool et dans la benzine.

Dioxythiotoluène $(\text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix})^2\text{S}$. — En chauffant graduellement à l'ébullition du chlorure de tétrazothiotoluène,

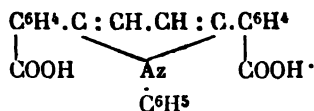


obtenu par la thio-p.-toluidine, le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, il se forme le dioxythiotoluène, qui est assez difficile à isoler à cause de son extrême oxydabilité. On y parvient par des dissolutions répétées dans la soude caustique et précipitation par l'acide chlorhydrique. C'est une substance blanche, amorphe, fusible à 135°, et qui se colore très rapidement à l'air. Sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré est colorée en jaune par l'acide nitrique et en violet foncé par l'acide nitreux. G. DE B.

Action des amines sur l'acide éthylène-dibenzoylo-o.-carbonique; J. BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1486). — Gabriel (*D. ch. G.*, t. 19, p. 836), en faisant agir l'ammoniaque sur l'acide éthylène-dibenzoylo-o.-carbonique, a obtenu un dérivé du pyrrol, l'acide pyrroldibenzoïque; l'auteur a étudié l'action des amines sur ce même acide, dans le but de préparer ensuite, par élimination de l'acide carbonique, des pyrrols substitués.

L'acide éthylène-dibenzoylo-carbonique se prépare en chauffant pendant deux heures, à 210-220°, un mélange d'acide succinique (50^{gr}), d'anhydride phthalique (50^{gr}) et d'acétate de sodium (17^{gr}). On retire du produit de la réaction l'éthine-diphthalide au moyen de l'alcool, puis on la fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse; en acidulant la solution filtrée, on précipite l'acide éthylène-dibenzoylo-carbonique.

Acide phénylpyrrol-dibenzoïque



Cet acide s'obtient en chauffant au bain-marie une partie de l'acide précédent avec trois parties d'aniline; il se forme, au bout de peu de temps, un précipité cristallisé qu'on purifie au moyen de l'alcool et de la nitrobenzine; il se présente sous la forme de cristaux jaunes, fusibles à 295°, insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, etc.

Son sel d'argent $\text{C}^{24}\text{H}^{15}\text{Ag}^2\text{AzO}^4$ et son éther éthylique $\text{C}^{28}\text{H}^{25}\text{AzO}^4$, aiguilles fusibles à 122°, ont été analysés.

Acide éthylpyrroldibenzoïque $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{AzO}^4$, obtenu par l'action de l'éthylamine sur l'acide éthylène-dibenzoylo-carbonique; feuillets jaunes, fusibles à 220°, insolubles dans l'eau, le chloroforme, plus facilement solubles dans l'alcool, la nitrobenzine, etc.

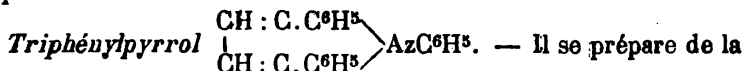
Acide méthylpyrroldibenzoïque $\text{C}^{19}\text{H}^{15}\text{AzO}^4$. — Feuillets jaunes, fusibles à 231°.

Acide p.-tolylpyrroldibenzoïque $\text{C}^{25}\text{H}^{19}\text{AzO}^4$. — Aiguilles jaunes, fusibles à 253°, facilement solubles dans l'alcool, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme, etc.

Diphénylpyrrol $\begin{array}{c} \text{CH} : \text{C}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH} : \text{C}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array} \text{AzH}$. — On mélange l'acide pyrroldibenzoïque avec environ vingt fois son poids de chaux, et on

chauffe ce mélange peu à peu, dans un tube à combustion, jusqu'au rouge; il se dégage de l'ammoniaque et il passe un goudron facilement soluble dans l'alcool, qui laisse déposer bientôt une bouillie cristalline.

Le diphénylpyrrol se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres, fusibles à 143°, 5, insolubles dans l'eau, les alcalis, peu solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, solubles dans l'acide sulfurique concentré, dans l'alcool, la nitrobenzine et l'acide acétique cristallisable.

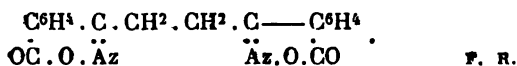


même manière que le précédent, en partant de l'acide phénylpyrrol-dibenzoïque. Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores, fusibles à 231°, presque insolubles dans l'alcool et l'éther, difficilement solubles dans l'acide acétique et la benzine, facilement solubles dans la nitrobenzine et le chloroforme.

Tolyldiphénylpyrrol $\text{C}^{23}\text{H}^{19}\text{Az}$. — On l'obtient en distillant l'acide p.-tolylpyrrol-dibenzoïque avec de l'oxyde de baryum. Il cristallise en aiguilles fusibles à 201°, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Action de l'hydroxylamine sur l'acide éthylène-dibenzoyl-o.-carbonique. — En chauffant en tube scellé 2 grammes d'acide avec 1^{er}, 3 de chlorhydrate d'hydroxylamine, quelques gouttes d'acide chlorhydrique et 10 centimètres cubes d'alcool, on obtient des aiguilles jaunes, fusibles à 270°, possédant la formule $\text{C}^{18}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^4$.

L'auteur suppose que ce composé est un anhydride interne de la dioxime de l'acide primitif :



Action de la phénylhydrazine sur les nitrophénols; A. BARR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1497). — D'après Merz et Ris, la phénylhydrazine réagit sur l'o.- et le p.-nitrophénol pour donner des combinaisons cristallisées (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1754). L'auteur a étudié de plus près cette réaction, et il a trouvé que la phénylhydrazine agissait sur l'o.-nitrophénol comme réducteur; il se forme, en effet, de l'o.-amidophénol en même temps que de la benzine, de l'ammoniaque et de l'azote. Avec le p.-nitrophénol la réaction se passe de la même manière et l'on obtient le p.-amidophénol.

Enfin, la phénylhydrazine réagit facilement sur l'a.-dinitrophénol

$\text{OH}.\text{AzO}^2.\text{AzO}^2_{(1.2.4)}$: il se dégage de l'ammoniaque, de l'azote, et il se forme de la benzine, ainsi que très probablement du diamidophénol.

F. R.

Sur l'éthylparaphénylènediamine, W. SCHWEITZER (*D. ch. G.*, t. 19, p. 149). — Ce corps a déjà été obtenu par réduction de l'acide éthylanilinediazobenzinesulfonique ou de la nitrosoacétylparanitriline.

On peut aussi le préparer à l'aide de l'éthylparanitriline. 14 grammes de paranitriline additionnés de 11 grammes de brome d'éthyle et de 6 grammes de potasse sont dissous dans l'alcool et chauffés en tube scellé pendant 3 à 4 heures de 100 à 110°. On verse le produit de la réaction dans l'eau, puis on traite par l'alcool. On obtient l'éthyleparanitriline qui fond à 96°. L'iodure d'éthyle sans potasse ne réagit pas sur la paranitriline.

On réduit le corps obtenu par l'étain et l'acide chlorhydrique, on détruit le sel double par la potasse et on agite avec de la benzine qui dissout le chlorhydrate d'éthylparaphénylènediamine. On obtient par PtCl_4 un chloroplatinate.

Pour obtenir la base libre on dissout le chlorhydrate dans l'eau et on le fait chauffer quelques instants au bain-marie avec un excès de potasse. On sépare l'huile qui se forme, et après l'avoir séchée, on la distille dans un courant d'hydrogène. C'est une huile jaune qui brunit et s'épaissit en s'oxydant. Elle bout à 261-262° et ne peut être solidifiée.

Oxydée en présence de phénols, elle fournit des matières colorantes de la classe des indophénols. Les α et β -naphtols, la résorcine donnent une réaction semblable.

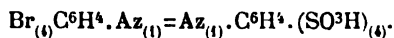
L. BV.

Recherches sur les combinaisons azoïques, J.-V. JANOVSKY (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 49-64). — *P.-bromazobenzine* $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}=\text{Az}_{(1)}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_{(4)}$. — On dissout 10 grammes d'azobenzol dans 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, on chauffe à 50-60°, et on ajoute 9 grammes de brome; au bout de quatre heures, on laisse refroidir : le produit se prend en une masse cristalline orangée, constituant un mélange des trois monobromazobenzines et d'o-dibromazobenzine. En épuisant la masse successivement par l'alcool à 80 0/0, puis par l'alcool absolu, on laisse à l'état insoluble des lamelles brillantes et dorées, fusibles à 187°, qui sont l'*o-dibromazobenzine*; les dérivés monobromés sont séparés par des cristallisations fractionnées : on ne parvient pas à isoler à l'état pur le dérivé ortho.

La p-bromazobenzine forme des lamelles orangées, brillantes, fusibles à 82°, volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, l'éther de pétrole, solubles dans l'acide sulfurique concentré. Traité par le chlorure d'étain en solution acide, il se convertit en *bromhydrazobenzine*.

Traitée en solution acétique par l'acide nitrique, la p.-bromazobenzine donne un mélange d'un dérivé mononitré et d'un dérivé dinitré. Le *dérivé mononitré* se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 107-108°, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique, il donne un amidobromazobenzol, en paillettes brillantes. Le *dérivé dinitré* forme des aiguilles soyeuses, fusibles à 190°, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'acétone; par réduction au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, il donne une bromdiamidobenzine en paillettes dorées.

Traité par 5 parties d'acide sulfurique fumant (à 14 0/0 SO³), la p.-bromozobenzine, fournit un acide monosulfonique, identique avec celui qu'on obtient par la bromuration de l'acide azobenzine-parasulfonique, et dont la constitution est par suite



Cet acide cristallise avec 3 molécules d'eau en lamelles brunes à reflet doré. Le sel de potassium forme des lamelles rhombiques, anhydres; le sel de sodium est en aiguilles jaunes, soyeuses.

M.-bromazobenzine. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Az}=\text{Az}_{(1)}\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Br}_{(3)}$. — Elle se présente en lamelles jaune-brun, fusibles à 53-55°, volatiles sans décomposition. Elle présente une grande tendance à la surfusion; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme. Traitée en solution acétique par de l'acide nitrique mélangé d'acide fumant, elle donne un dérivé mononitré, en aiguilles orangées, fusibles à 123°.

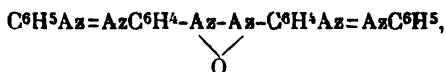
Acide m.-bromazobenzinesulfonique. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{Az}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}+1,5\text{H}_2\text{O}$. — On chauffe à 160-170° un mélange d'acide sulfurique fumant et de m.-bromazobenzine, puis on verse le produit dans l'eau: l'acide sulfonique se précipite. — Le sel de potassium cristallise en aiguilles microscopiques; le sel de sodium forme des lamelles nacrées.

O.-dibromazobenzine. — Elle se présente en lamelles brillantes et dorées, fusibles à 187°, difficilement volatiles. Peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, elle se dissout bien dans l'acétone et dans la

benzine. Par dédoublement au moyen des réducteurs, il donne de l'o.-bromaniline. Traité en solution acétique par l'acide nitrique, il donne un dérivé trinitré, fusible à 135°.

O.-nitroazobenzine. — On chauffe à 90-100° une solution acétique d'azobenzine, on la traite par de l'acide nitrique fumant (le poids de l'azobenzine), on laisse refroidir, on précipite par l'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool. Elle fond à 125-127°, et est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Traitée par le brome en solution acétique, elle donne un dérivé monobromé, d'un jaune pâle, fusible à 132°.

Chauffée longtemps avec de la potasse alcoolique, l'o.-nitro-azobenzine donne subitement un précipité cristallin ; purifié par cristallisation dans un mélange de toluène et de xylène, ce corps se présente en houppes orangées répondant à la formule $C^{24}H^{18}Az^6O$. Ce composé prend également naissance lorsqu'on traite l'o.-nitro-azobenzine par l'amalgame de sodium en présence d'alcool. Il se dissout en rouge-cerise dans l'acide sulfurique à 66°B, et en violet dans l'acide fumant. Il fond sans altération à 206°, et se sublime avec décomposition partielle à une température plus élevée. Enfin ce composé ne réagit ni sur les acides ni sur les alcalis. L'auteur lui attribue provisoirement la structure



et lui donne le nom d'*hexa-azo-oxybenzine*.

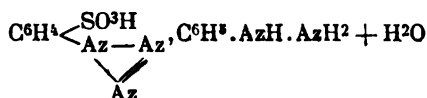
Acide mononitro-azobenzinesulfonique. — On chauffe pendant quelques minutes un mélange d'o.-nitro-azobenzine et de 5 parties d'acide sulfurique fumant à 160°, puis on verse la solution ainsi obtenue dans le double de son volume d'eau : on voit se déposer de longues aiguilles rouges, déliquescentes, ayant pour composition $C^{12}H^8(AzO^2)Az^2SO^3H$. Les sels de potassium et de sodium sont des précipités cristallins rouges, peu solubles.

O.-amido-azobenzine. — On l'obtient en réduisant l'o.-nitroazobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque à chaud. Elle se présente en aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, à reflet bleu, fusibles à 123°. Le nitrate et le chlorhydrate forment des cristaux rouges, peu solubles dans l'alcool.

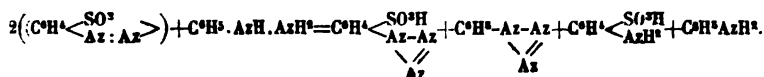
Traité en solution acétique par l'acide nitrique, à la température de 40°, il donne des lamelles rouges, à reflet nacré, fusibles à 122°, qui paraissent constituer un *nitro-azoxybenzine*. AD. P.

Sur les combinaisons diazoïques (13^e communication);
F. GRIESS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1528). — *Acide triazobenzinesulfonique et acides semblables.* — La préparation de cet acide repose sur une ancienne observation de l'auteur qui avait remarqué (*Bull.*, t. 28, p. 202) que les hydrazines réagissent sur les combinaisons diazoïques en donnant des dérivés triazoïques.

En faisant réagir une dissolution d'une partie de phénylhydrazine sur une partie d'acide para-diazobenzinesulfonique broyé avec de l'eau, on obtient la combinaison de l'hydrazine et de l'acide para-triazobenzinesulfonique



et le mélange dégage l'odeur de la triazobenzine. Il se forme également dans cette réaction de l'aniline et de l'acide sulfanilique



La combinaison obtenue est facilement décomposée par les alcalis en phénylhydrazine et acide triazoïque, dont le *sel de baryum* $(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{SO}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Az}^3 \end{array})^2 \text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise dans l'eau en feuillets blancs.

L'acide libre $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{SO}^3\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Az} - \text{Az} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az} \end{array}$, obtenu en traitant le sel de baryum

ci-dessus par la quantité voulue d'acide sulfurique, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, facilement solubles dans l'alcool, déliquescentes. Il est décomposé à chaud par les acides minéraux.

L'auteur a préparé d'une manière analogue l'*acide triazonaphtaline-sulfonique* $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{array}{c} \text{SO}^3\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Az} - \text{Az} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az} \end{array}$ dont le *sel de baryum* cristallise

sans eau de cristallisation.

L'acide libre cristallise en aiguilles blanches, non déliquescentes, possédant une saveur amère; c'est un acide fort de même que le précédent.

Il forme également avec la phénylhydrazine une combinaison très semblable à celle de l'acide triazobenzine-sulfonique.

Sur les nitrosamines (2^e Communication); **O. FISCHER** et **E. HEPP** (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1247). — Les auteurs ont généralisé la méthode décrite dans un précédent mémoire (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2991), au moyen de laquelle ils transforment les nitrosamines des bases aromatiques en combinaisons p.-nitrosées du genre de la p.-nitrosodiméthylaniline. Ils ont appliqué cette méthode, qui consiste à faire agir une solution alcoolique d'acide chlorhydrique sur les nitrosamines, aux dérivés de l' α -naphthylamine.

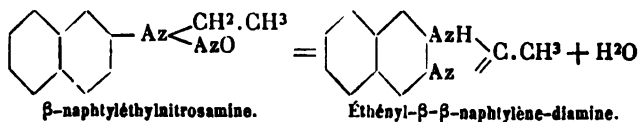
Lorsqu'on traite à froid la *phényl- α -nitrosamine*, en solution dans un mélange d'éther et d'alcool absolu, par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'une base fusible vers 150°, possédant la formule $C^{16}H^{12}Az^2O$ et se dissolvant dans l'acide sulfurique avec une coloration brune. Cette base cristallise en feuillets ou en aiguilles et donne, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, une combinaison amidée.

La *p.-nitroso- α -dinaphthylamine*, traitée de même, fournit une base fusible à 169°, représentée par la formule $C^{20}H^{14}Az^2O$.

La *β -naphthyléthylnitrosamine* et en général les dérivés de la β -naphthylamine se comportent différemment que les précédents, sous l'action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique; il se forme d'abord des corps nitrosés ressemblant à la nitrosodiméthylaniline, mais qui se transforment par une action plus prolongée en bases énergiques et incolores.

La base nitrosée dérivée de la *β -naphthyléthylnitrosamine* cristallise dans la benzine en prismes fusibles à 108°. En faisant agir sur ce dérivé la solution alcoolique d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'une base $C^{12}H^{10}Az^2$. Cette base, dont les sels de platine et le chlorhydrate ont été analysés, se dissout difficilement dans l'eau bouillante, d'où elle se sépare en cristaux fusibles à 168°. Elle cristallise très bien dans l'alcool méthylique avec une molécule d'alcool de cristallisation; les cristaux ainsi obtenus fondent à 75°.

Les auteurs ont également préparé le sulfate et le picrate de cette base, qui est très stable et que les agents réducteurs n'attaquent pas. Ses propriétés font supposer qu'elle constitue une base anhydre, qui prendrait naissance par condensation de la *β -naphthyléthylnitrosamine* de la manière suivante :

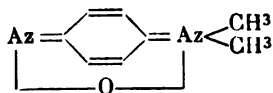


Les auteurs se proposent d'étudier de plus près ce genre de condensation.

Enfin, en appliquant leur réaction à la *tétrahydroquinoléine-nitrosamine*, ils ont obtenu une base fusible à 134°, $C^9H^{10}Az^2O$, qui donne par réduction une *amidoquinoléine*.

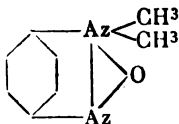
CONSTITUTION DES BASES NITROSÉES. — Les bases nitrosées donnent, avec les alcalis, des sels parmi lesquels les auteurs ont pu isoler en particulier le sel de sodium de la nitrosomonométhylaniline $C^7H^8Az^2O + NaOH$; ce sel est très soluble dans l'eau et se retransforme instantanément en base nitrosée.

L'existence d'un sel de ce genre ne pourrait s'expliquer d'après la formule de Baeyer et Caro pour les bases nitrosées, dans laquelle l'atome d'hydrogène du groupe imide pourrait être facilement remplacé par du sodium; tel n'est pas le cas cependant, car le sodium est sans action sur une solution de p.-nitrosomonométhylaniline dans l'éther; par contre, la formule de Goldschmidt (*Bull.*, t. 43, p. 298, et t. 44, p. 543) qui considère le nitrosophénol comme une quinone-oxime ou la formule quinonique adoptée par Roscoe et Schorlemmer dans leur dernier traité



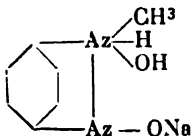
paraît plus vraisemblable.

D'après l'ancienne formule de la quinone, la nitrosodiméthylaniline serait :



soit un azoxy-dérivé.

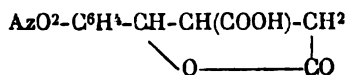
La sodiumnitrosomonométhylaniline pourrait être représentée par :



F. R.

Sur les acides nitrophénylparaconiques ; H.-W. SALOMONSON (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 6, p. 1 ;

Bull., t. 46, p. 622). — Les acides nitrophénylparaconiques



sont carbonisés par une température de 230 à 250°. Ils ne distillent pas dans le vide. Ils se dissolvent sans altération dans l'acide sulfurique concentré et s'en précipitent intacts par l'eau. Les acides non nitrés sont au contraire altérés par le même réactif.

Les acides nitrés sont énergiques, déplaçant l'acide acétique. Ils se distinguent des acides nitrophénylitamaliques



(dont ils sont les lactones), en ce que les sels barytiques de ceux-ci sont insolubles.

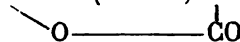
Les acides nitrophénylparaconiques peuvent donner deux sortes de sels : les nitrophénylparaconates et les nitrophénylitamalates.

L'acide *métanitrophénylparaconique* s'obtient en chauffant à 125°, pendant quatre heures, un mélange d'aldéhyde métanitrobenzoïque, d'anhydride acétique et de succinate de sodium. Cet acide, fusible à 171°, est anhydre et donne des sels anhydres. Il est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, l'acide acétique et la glycérine ; il est insoluble dans la benzine.

L'acide *paranitrophénylparaconique* s'obtient d'une manière analogue au moyen de l'aldéhyde paranitrobenzoïque. Il est soluble dans l'eau chaude, l'acide acétique, l'alcool ; peu soluble dans les hydrocarbures. Il fond à 163°. En traitant son sel de baryum par l'acide chlorhydrique et l'éther, on isole l'acide *paranitrophénylitamalique* qui se transforme à chaud en acide nitrophénylparaconique.

Il est à remarquer que l'acide phénylitamalique ne peut exister à l'état libre.

Les acides nitrophénylparaconiques peuvent s'éthérifier. Leurs éthers méthyliques ou éthyliques $\text{AzO}^2\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH-CH(COOX)-CH}^2$



sont solubles dans la benzine, l'éther, l'acide sulfurique, etc.

Les acides nitrophénylparaconiques sont réduits facilement par l'acide chlorhydrique et l'étain. Les *acides amidés* ne peuvent être isolés à l'état libre. On obtient des chloroplatinates bien caractérisés.

L'acide chlorhydro-méta-amidophénylparaconique cristallise par grands groupes de cristaux en forme de prismes.

L'acide métanitrophénylparaconique se combine à la phénylhydrazine.

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque réagit également pour donner l'acide orthonitrophénylparaconique dont l'étude n'a pas été poursuivie.

P. A.

Action du brome sur le diamido- α -naphтол (1^{re} communication); **Th. ZINCKE** et **C. GERLAND** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1510). — Kronfeld (*Bull.*, t. 43, p. 499) a obtenu, par l'action du brome sur le chlorhydrate d'amido α -naphтоquinonimide en solution aqueuse, comme produit principal $C^{10}H^6Br^3AzO^3$, et comme produit secondaire une combinaison $C^9H^3Br^2O^3$, intéressante en ce sens qu'elle prend naissance par élimination d'un des atomes de carbone du dérivé de la naphtaline. Les auteurs ont repris cette étude en opérant la bromuration en solution acétique et en partant du sel double d'étain et de diamidonaphтол, afin d'avoir une réaction moins compliquée et ils ont reconnu que, dans ce cas, le noyau de la naphtaline reste intact.

Bromamido- α -naphтоquinonimide $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} O.AzH(\alpha) \\ AzH^2Br(\beta) \end{smallmatrix}$. — On ajoute à 10 grammes du sel double d'étain et de diamidonaphтол broyé avec de l'acide acétique 5 à 6^{cc} de brome; le sel se colore immédiatement en rouge et la réaction est terminée lorsqu'on ne remarque plus de particules blanches. Cette combinaison cristallise en aiguilles fusibles à 200,5°. Sa solution chlorhydrique est réduite par le chlorure d'étain en bromo-diamidonaphтол. La bromamido-naphтоquinonimide est une base monoacide donnant des sels bien caractérisés.

Bromamido- α -naphтоquinone $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} O^3(\alpha) \\ Az^2H^2.Br(\beta) \end{smallmatrix}$. — On l'obtient par l'ébullition de la précédente avec de l'eau additionnée d'une petite quantité d'acide sulfurique. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle se présente sous la forme d'aiguilles orange intense, fusibles à 205°. Sa combinaison acétylée fond à 136-137° et cristallise en feuilletés jaunes.

Bromoxy- α -naphтоquinone-oximide $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} OAzH(\alpha) \\ OH.Br(\beta) \end{smallmatrix}$. — On la prépare en faisant bouillir la bromamido- α -naphтоquinonimide avec une solution étendue de soude caustique et ajoutant peu à peu de l'alcool. On acidule ensuite la solution et on traite le précipité à froid par une solution de carbonate de sodium pour enlever une petite quantité de bromoxyquinone qui se forme en général.

La bromo-oximide est difficilement soluble dans la plupart des véhicules; elle cristallise le mieux dans l'alcool en aiguilles fines, fusibles vers 265°. Elle a les caractères d'un phénol. Sa combinaison acétylée fond vers 270°.

Elle est identique à la bromo-oximide qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur la bromo- β -naphtoquinone.

Bromoxy- α -naphtoquinone $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} O^2(\alpha) \\ \diagdown \\ OH-Br(\beta) \end{smallmatrix}$. — Cette combinaison se forme, soit en faisant bouillir la bromamido-naphtoquinone avec les alcalis étendus, soit en faisant bouillir la bromoxy-naphtoquinonoximide avec l'acide chlorhydrique concentré. Elle cristallise dans l'acide acétique ou dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 196°,5.

Elle est identique à celle qu'on obtient par l'action d'un alcali sur la bromo- β -naphtoquinone.

Les quatre combinaisons qui viennent d'être décrites ont été soumises à l'action du brome dans diverses conditions; la bromamido-naphtoquinonoximide et la bromoxy-naphtoquinonoximide ont fourni les combinaisons $C^{10}H^6Br^3AzO^3$ et $C^9H^4Br^2O^2$ dont il a été question au début de ce mémoire; quant à la bromamido-naphtoquinone et à la bromoxy-naphtoquinone, elles ont donné une combinaison $C^{10}H^6Br^2O^4$, présentant ce caractère particulier de pouvoir se transformer en $C^9H^4Br^2O^2$. F. R.

Sur les naphtylène-diamines substituées; J. ANNAHELM (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1371). — L'auteur a étudié, soit au point de vue scientifique, soit au point de vue industriel, la transformation de la dioxynaphtaline en diamine et s'est servi, comme matière première, de la dioxynaphtaline préparée d'après la méthode de Ebert et Merz (*D. ch. G.*, t. 9, p. 609).

Il a obtenu, en chauffant la dioxynaphtaline avec de l'ammoniaque, une naphtylène-diamine $C^{10}H^6(AzH^2)^2$ sur laquelle il reviendra plus tard.

En traitant la dioxynaphtaline par l'aniline, la para- et l'orthotoluidine, la xyloidine, etc., l'auteur a obtenu une série de combinaisons nouvelles parmi lesquelles il se borne à décrire la diphenylnaphtylène-diamine et la para-ditolylnaphtylène-diamine.

Diphenylnaphtylène-diamine $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} AzH.C^6H^5 \\ \diagdown \\ AzH.C^6H^5 \end{smallmatrix}$. — On chauffe au bain d'huile, à 145-160°, 16 grammes de dioxynaphtaline, 37 grammes d'aniline et 13 grammes de chlorhydrate d'aniline; tant qu'il se dégage de l'eau, on enlève l'excès d'aniline par un

traitement à l'acide chlorhydrique, on lave, on presse et on sèche. On purifie le produit brut en le faisant cristalliser dans le toluène bouillant, puis dans l'acide acétique cristallisable et enfin dans l'alcool.

La diphénylnaphtylène-diamine cristallise en feuillets brillants, fusibles à 163-164°; elle est insoluble dans l'eau et dans les alcalis étendus, facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le toluène, etc.

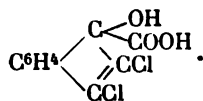
Lorsqu'on la broye simplement avec du chlorure de zinc solide, elle se colore en rouge; cette coloration, qui se développe encore mieux lorsqu'on chauffe, disparaît peu à peu par l'action de l'air et immédiatement par l'action de l'eau.

P.-ditolylnaphtylène-diamine $C^{10}H^6 \begin{matrix} \text{AzH} \cdot C^7H^7 \\ \text{AzH} \cdot C^7H^7 \end{matrix}$. — Cette diamine, qu'on prépare dans les mêmes conditions que la précédente, avec la paratoluidine et le chlorhydrate de paratoluidine, cristallise dans le xylène ou dans le cumène en aiguilles fines, fusibles vers 236-237°. Elle est insoluble dans l'eau et les alcalis étendus, insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable. Elle se comporte envers le chlorure de zinc, comme la diamine précédente.

Le résultat de ces recherches a fait l'objet d'une demande de brevet de la part de la maison Durand et Huguenin, à Bâle.

F. R.

Sur la β -naphtoquinone (2^e communication); **Th. ZINCKE** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1265). — *Transformation de la dichloro- β -naphtoquinone en dérivé indonaphténique* (Zincke et Fröhlich). — L'un des auteurs a annoncé dans un précédent mémoire (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2493) que la dichloro- β -naphtoquinone est transformée par les alcalis en un acide $C^{10}H^6Cl^2O^3$, pour lequel il proposait la formule de constitution



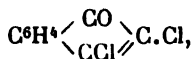
Les recherches subséquentes ont confirmé cette manière de voir; cet acide serait le dérivé chloré de l'acide phénylène-acétylène-glycolique

lène-glycolique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \\ \diagdown \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$ analogue à l'acide diphénylène-glycolique $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COOH} \end{array} \\ \diagdown \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$. De même que cet acide donne par

oxydation un diphenylène-carbonyle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O}^6\text{H}^4 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{smallmatrix} \text{CO}$, de même l'acide phénylène-acétylène-glycolique chloré se transforme en phénylène-acétylène-carbonyle chloré. La réaction qui se passe dans la formation de l'acide dérivé de la dichloro- β -naphtoquinone peut être comparée à celle que subissent la phénanthrène-quinone, la chrysoquinone, etc., et autres substances qui peuvent être considérées comme des diacétones.

Le phénylène-dichloro-acétylène-carbonyle est doué des propriétés d'une quinone et on peut y substituer un atome de chlore par le reste amine, lequel peut être à son tour remplacé par l'hydroxyle. Il donne avec l'hydroxylamine une oxime stable. Il est probable qu'un des atomes de chlore y joue le rôle d'un atome d'oxygène de la quinone ; en tout cas, les deux atomes de chlore qu'il renferme sont très différents, l'un étant facilement éliminable, tandis que l'autre est très stable.

On peut admettre que les composés dont il vient d'être question dérivent d'un hydrocarbure $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH}$, l'indonaphène de Baeyer et Perkin (*Bull.*, t. 49, p. 518). Le phénylène-dichloro-acétylène-carbonyle pour laquelle l'auteur admet la formule



s'obtient par l'oxydation de l'acide $\text{Cl}^6\text{H}^4\text{Cl}^3\text{O}^3$ au moyen de l'acide chromique. Il se dégage de l'acide carbonique et l'acétone se dépose en aiguilles jaunâtres, fusibles à 89-90°.

Son dérivé avec l'hydroxylamine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C.AzOH} \\ \text{CCl} \end{smallmatrix} \text{C.Cl}$ se présente sous la forme de longues aiguilles, fusibles à 120°.

Son dérivé avec la méthylamine $\text{C}^6\text{H}_4\text{C}^3\text{Cl.O.AzH}(\text{CH}^3)$ est en longues aiguilles, rouge-foncé, fusibles à 195° ; il cristallise facilement dans l'alcool et dans l'acide acétique cristallisable.

Le dérivé avec la diméthylamine $\text{C}^6\text{H}_4\text{O}^3\text{Cl.O.Az}(\text{CH}^3)_2$ cristallise dans l'alcool sous deux formes différentes : il fond à 140° et est doué de propriétés basiques faibles.

Le dérivé avec l'aniline $\text{C}^6\text{H}_4.\text{C}^3\text{Cl.O.AzH.C}^6\text{H}^5$ cristallise en aiguilles fines et rouges, fusibles à 203-204°. Il est décomposé par l'ébullition avec les alcalis ou avec l'acide chlorhydrique en solution dans l'alcool étendu.

Phénylène-chloroxyacétylène-carbonyle $\text{C}^6\text{H}_4\text{C}^3\text{Cl.O.OH}$.—On l'obtient dans la décomposition, par les alcalis ou par les acides

des dérivés de l'acétone avec les amines. Il cristallise en larges feuillets fusibles à 114° et se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge.

Divers essais faits dans le but de remplacer le chlore qu'il renferme par de l'hydroxyle sont restés sans résultat.

Action du pentachlorure de phosphore sur le dérivé hydroxylé $C^6H^4C^3Cl.O.OH$. — On obtient une substance cristallisant dans l'alcool en feuillets fusibles à 124-125° et qui paraissent renfermer une molécule d'eau ; ce composé, insoluble dans les carbonates alcalins, ne donne pas de combinaison colorée avec l'aniline et possède la même composition empirique que l'acétone dichlorée primitive.

F. R.

Recherches sur les acides naphthoïques (4^e communication) ; A.-G. EMSTRAND (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1958). — L'acide dinitro- α -naphthoïque, fusible à 265°, renferme les deux groupes AzO^2 en positions α voisines ; il donne, en effet, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, une diamidonaphthaline fusible à 64-65°, identique à celle qui fut obtenue par de Aguiar au moyen de la prétendue β -dinitronaphthaline. La constitution de cette dinitronaphthaline étant



il en résulte que celle de l'acide α -dinitronaphthoïque est bien



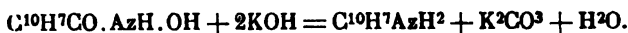
et on l'obtient, en effet, par nitration de l'acide mononitronaphthoïque ;



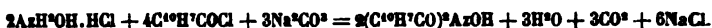
Acides naphthhydroxamiques. *Acide α -mononaphthhydroxamique* $C^{10}H^7CO.AzH.OH$. — On l'obtient en ajoutant 1 molécule de chlorure d' α -naphthoyle à du chlorhydrate d'hydroxylamine additionné de carbonate de sodium. Il se dépose, à la température or-

dinaire, une poudre blanche cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient ainsi des feuillets incolores, fusibles à 185°, tandis que l'alcool de cristallisation renferme de l'acide α -naphtoïque et une substance fusible à 150°, qui n'est autre qu'un acide α - α -dinaphtyhydroxamique.

L'acide mononaphtyhydroxamique fond à 186-187°; il est peu soluble dans l'eau bouillante; sa solution est colorée en rouge foncé par le perchlorure de fer. Il est facilement décomposé par les alcalis en dégageant l'odeur de l' α -naphtylamine, qui se forme, en effet, dans ces conditions, d'après l'équation



Lorsqu'on chauffe à 100° un mélange de l'acide et de chlorure de β -naphtoyle, il se forme de la *dinaphtylurée* $(C^{10}H^7AzH^2)^2 CO$ fusible à 275°, en même temps que de l'acide α -*dinaphtyhydroxamique* $(C^{10}H^7CO)^2 AzOH$. Cet acide s'obtient, du reste, mieux en ajoutant peu à peu du chlorure d' α -naphtoyle dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium dans une petite quantité d'eau :



L'acide fond à 150°; il est facilement soluble dans l'éther et la benzine; il paraît se décomposer également avec les alcalis en donnant de la naphtylamine.

L'acide β -*mononaphtyhydroxamique*, préparé de la même manière que le dérivé α , cristallise en feuillets fusibles à 168°. Il est peu soluble dans l'éther et la benzine, facilement dans l'alcool; sa solution dans l'eau bouillante est colorée en rouge vineux par le perchlorure de fer.

Son sel de potassium cristallise en aiguilles ou en feuillets. La solution aqueuse de ce sel donne, avec le chlorure de baryum, le chlorure de calcium, le sulfate de cuivre et le sulfate de fer, des précipités plus ou moins colorés.

Acide β - β -dinaphtyhydroxamique. — Il cristallise en aiguilles fines, incolores, fusibles à 171°, facilement solubles dans l'éther et la benzine; sa solution dans l'eau bouillante n'est pas colorée par le perchlorure de fer. Son sel de potassium cristallise en feuillets.

β - β -*Dinaphtylurée.* — On l'obtient en chauffant longtemps à l'ébullition le sel de potassium ci-dessus avec de l'eau. Le résidu, insoluble dans l'eau, est purifié par l'alcool, et la *dinaphtylurée* obtenue cristallise en aiguilles fines, fusibles vers 286°.

β - α -*Dinaphtyhydroxamique.* — Obtenu en chauffant l'acide β avec

du chlorure d' α -naphtyle, cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 160°. Il est assez soluble dans l'éther et dans la benzine.

F. R.

Sur l'acide amidonaphtalinesulfonique de Brönner; S. FÖRSLING (*D. ch. G.*, t. 20, p. 76). — Brönner a obtenu par l'action de l'ammoniaque à 180° sur l'acide β -naphtol-sulfonique, un acide β -naphtylaminesulfonique différent de celui qu'on obtient au moyen de la β -naphtylamine et de l'acide sulfurique.

Cet acide cristallise avec une molécule d'eau; il est extrêmement peu soluble dans l'eau. Ses solutions alcalines acidifiées le précipitent sous forme de feuillets ou de houppes soyeuses. Les solutions aqueuses de ses sels sont d'un bleu fluorescent.

Le sel de potassium cristallise en longues aiguilles blanches, soyeuses; le sel d'ammonium de même; le sel d'argent qui est insoluble, est obtenu par précipitation: tous les trois cristallisent avec une molécule d'eau; le sel de sodium cristallise avec $2H^2O$.

Le sel de baryum, le sel de calcium et celui de magnésium, presque insolubles dans l'eau froide, sont assez solubles dans l'eau bouillante. Ils cristallisent avec $6H^2O$.

Le sel de plomb est insoluble et prend $2H^2O$.

Ceux de zinc et de cuivre, insolubles aussi, cristallisent avec $4H^2O$.

Acide diazonaphtalinesulfonique. — La solution alcoolique de l'acide sulfonique, additionnée d'acide nitrique, précipite une poudre blanche qui est la combinaison diazoïque.

Chlorure de l'acide β -chloronaphtalinesulfonique. — On traite l'acide β -naphtylaminesulfonique par la méthode de Sandmeyer. Une fois la réaction terminée, on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à neutralisation. On obtient ainsi le sel de potassium de l'acide en question, qui est assez peu soluble dans l'eau froide. L'acide lui-même, traité par le perchlorure de phosphore, fournit une substance qu'on purifie par l'acide acétique cristallisable. C'est le chlorure de l'acide; il fond à 110°.

Ce chlorure, traité par l'ammoniaque alcoolique, donne l'amide, qui cristallise en aiguilles. Il fond à 183-184°.

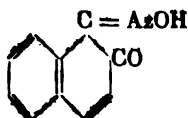
Dichloronaphtaline. — Enfin, le chlorure de l'acide, distillé dans une cornue avec une quantité équivalente de perchlorure de phosphore, donne naissance à une dichloronaphtaline différente de celles déjà connues; c'est sans doute la β - β -dichloronaphtaline. Elle fond à 136°.

L. BV.

Sur les nitrosonaphtols et quelques-uns de leurs dérivés. M. ILINSKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 340). — α -Nitroso- β -naphtolate d'éthyle. — On l'obtient par l'action de l'iodure d'éthyle sur une solution d' α -nitroso- β -naphtolate d'argent dans l'alcool éthéré. On obtient des cristaux qui, lavés avec une solution faiblement alcaline et séchés, fondent à 50-60°.

Ce corps est difficilement volatil avec la vapeur d'eau, tandis que son isomère, le β -nitroso- α -naphtolate d'éthyle se volatilise facilement avec elle.

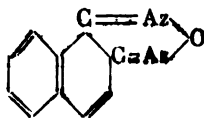
Pour l'auteur, ces nitrosonaphtols sont des dérivés isonitrosés



Aussi propose-t-il de changer leur nomenclature. Ces corps, en effet, réagissent facilement sur l'hydroxylamine.

Ether orthonaphtalinedioxime- α -éthylïque. — On l'obtient en chauffant quantités équivalentes de nitrosonaphtolate d'éthyle et de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 100 parties d'alcool à 80 0/0 pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant. Il se forme le chlorhydrate du dioxime $C^{10}H^8 \left\{ \begin{array}{l} AzOC^2H^5 (\alpha) \\ AzOH.HCl (\beta) \end{array} \right.$ qui fond à 153°.

L'isomère, le β -nitroso- α -naphtolate d'éthyle, se combine plus difficilement à l'hydroxylamine, et en perdant le groupe C^2H^5 fournit un anhydride, auquel les auteurs donnent comme constitution :



O.-naphtaline- α -oxime- β -imide. — On l'obtient en chauffant au bain-marie de l'ammoniaque à 10 0/0 avec le nitroso- β -naphtol. Il se forme une bouillie de cristaux que l'on lave avec de l'ammoniaque étendue et qu'on sèche sur la porcelaine. Le corps recristallisé dans l'alcool fond à 150-152°.

Son chlorhydrate cristallise en petites feuilles jaunes, et le chlorplatinate en prismes rouges, groupés en croix. Le nitrate est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

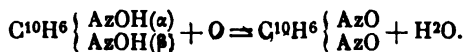
Le chlorhydrate d'hydroxylamine transforme l'oxime-imide en dioxime et l'acide nitrique en donne un dérivé nitrosé $C^{10}H^8 \left\{ \begin{array}{l} AzOH \\ AzAzO \end{array} \right.$ qui fond à 244° et qui se comporte comme un véritable acide.

L'oxydation par l'hypobromite de potassium ou le ferricyanure de potassium le transforme en dioxime fondant à 18°, ou en son anhydride.

Enfin, la réduction de l'imide par l'étain et l'acide chlorhydrique donne le chlorhydrate de l'ortho- α - β -naphtylènediamine qui fond à 92-95°.

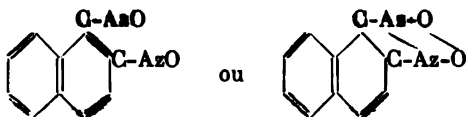
L. BV.

Sur la dinitrosenaphtaline ; M. ILINSKI (*D. ch. G.*, t. 19, p. 349). — L'auteur l'obtient en oxydant la dioxime signalée dans le précédent mémoire au moyen du ferricyanure de potassium ou de l'hypobromite de potassium



C'est un corps insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool chaud, la ligroïne et l'éther, facilement soluble dans la benzine chaude, d'où on le fait cristalliser sous forme de fines aiguilles en le versant dans la ligroïne. Il fond à 127°.

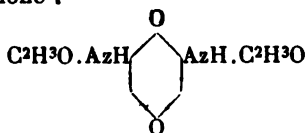
Les deux groupes AzO sont certainement à la place $\alpha\beta$, mais on peut admettre deux formules de constitution



C'est même la seconde formule qui paraît la plus vraisemblable, car la combinaison participe, par ses propriétés, des corps nitrosés et des corps oxyazoïques.

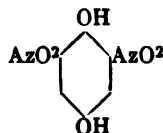
L. BV.

Sur la constitution de la dinitroanthraquinone et la formation de l'acide nitranilique ; R. NIETZKI et J. PREUSSER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 797). — Par oxydation en liqueur alcaline de la tétracétyldiamidohydroquinone, on obtient, comme l'a trouvé Bamberger, un corps ayant pour formule $C^{10}H^{10}Az^2O^4$. D'après les auteurs, cette formule correspond à une diacétyldiamidoquinone :

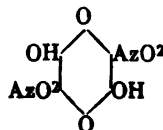


et non à la formule double comme l'a indiqué Bamberger. En effet, en traitant ce produit à chaud par une dissolution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorhydrate de diamidohydroquinone.

La dinitrohydroquinone, traitée par l'acide nitrique, se transforme aisément en acide nitranilique $C^6(AzO^2)_2O^2(OH)^2$. Or, la dinitrohydroquinone a pour formule :



Sa transformation en acide nitranilique



ne peut être expliquée qu'en admettant la formation d'un produit intermédiaire, la tétranitroquinone, qui échange ensuite AzO^2 contre OH. Ce phénomène est analogue à la transformation, observée par Bantlin, du métanitrophénol en trinitrorésorcine, qui ne peut s'expliquer qu'en admettant la formation de tétranitrophénol.

G. DE B.

Sur les produits de substitution des acides anthracène- γ -carboniques et sur l'action de l'oxychlorure de carbone sur le dihydrure d'anthracène;
G. BEHLA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 701). — Acide γ -chloro-

anthracène- γ -carbonique $C^8H^4 \begin{matrix} \diagup CCl \\ | \\ C-CO^2H \end{matrix}$ — On prépare ce corps

en chauffant pendant six à sept heures, à 240-250°, 3 grammes d'anthracène avec 5 à 6 grammes de $COCl^2$; le produit de la réaction est traité par le carbonate de sodium bouillant, et le liquide filtré est précipité par l'acide chlorhydrique. Le précipité, lavé et desséché, est purifié par cristallisation fractionnée dans la benzine. L'acide anthracène-carbonique, plus soluble, reste dans le liquide mère.

L'acide γ -chloro-anthracène- γ -carbonique cristallise en longues aiguilles brillantes, d'un jaune verdâtre; ses dissolutions présentent une fluorescence bleue. Sa dissolution alcoolique est fortement acide et douée d'une saveur très amère. Il fond à 258-259°. Au-dessus de son point de fusion, il se scinde en CO^2 et en anthracène chloré. Les oxydants le transforment en anthraquinone. La potasse alcoolique, à 160-170°, le transforme en acide

anthracène-carbonique. L'acide nitrique fumant fournit un corps peu stable, qui dégage des vapeurs nitreuses à 65°. L'acide sulfurique fumant le transforme en un acide sulfoné. Les sels de l'acide chloranthracène-carbonique sont peu solubles dans l'alcool et dans l'eau. Ils cristallisent facilement.

On a préparé l'*éther méthylique* en faisant digérer le sel d'argent avec de l'iodure de méthyle à 100°. Le produit obtenu cristallise en lamelles fusibles à 123° et distille sans décomposition à une température élevée.

L'*anthracène-γ-carbonate de méthyle* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{C}-\text{CO}^2\text{CH}_3 \end{array}$, préparé

d'une manière analogue, forme des prismes jaunâtres, fusibles à 111°.

Action des halogènes sur l'acide anthracène-γ-carbonique. — En traitant une molécule d'acide anthracène-carbonique en dissolution chloroformique par une molécule de chlore, on obtient le même acide chloré que par l'action de COCl^2 sur l'anthracène; par l'action d'une deuxième molécule de chlore, l'acide chloré se

transforme en *dichloranthracène* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{CCl} \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ | \\ \text{CCl} \end{array}$, fusible à 209°.

En opérant d'une manière analogue avec le brome, on obtient en premier lieu l'*acide bromo-anthracène-carbonique*, puis en présence d'un excès de brome, l'*anthracène dibromé*.

L'acide bromanthracène-γ-carbonique cristallise en longues aiguilles verdâtres, fusibles à 266° en se décomposant. Ses sels cristallisent facilement à l'état anhydre.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide anthracène-γ-carbonique. — On ajoute 1 partie d'acide anthracène-carbonique à 10 parties d'acide sulfurique concentré et on refroidit vers 0°. Au bout de quelque temps, on verse dans l'eau, on filtre, on sature par le carbonate de baryum et on évapore. Le sel barytique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \text{SO}^3 \\ | \\ \text{CO}_2 \end{array} \text{Ba}$, cristallise en prismes jaunâtres, microscopiques.

l'acide libre est soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther et la benzine. Sa dissolution aqueuse est douée d'une magnifique fluorescence bleue.

En traitant 1 partie d'acide anthracène-carbonique à froid par 5 parties d'acide sulfurique fumant, on obtient un *dérivé disulfoné*, dont le sel de baryum constitue une poudre cristalline d'un jaune de soufre, très peu soluble dans l'eau et dont la solution ne présente qu'une faible fluorescence verdâtre. L'acide libre cris-

tallise dans l'alcool en prismes jaunes, infusibles à 360° insolubles dans l'éther et dans la benzène.

Action de l'oxychlorure de carbone sur le dihydrure d'anthracène. — L'oxychlorure de carbone, chauffé à 200° avec du dihydrure d'anthracène, fournit de l'anthracène qui, à 240°, est transformé en acide chloro-carboné.

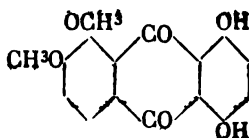
E. DE B.

Sur les oxyanthraquinones à propriétés colorantes; C. LIEBERMANN et W. WENSE (D. ch. G., t. 30, p. 862). — On sait, par les recherches de Liebermann et de Kostanecki, que, seules, les oxyanthraquinones renfermant deux OH dans la même position que dans l'alizarine, possèdent les propriétés de matières colorantes. Les expériences suivantes démontrent une fois de plus le bien fondé de cette hypothèse.

En condensant l'acide hémipinique (dioxyméthylphthalique)



avec l'hydroquinone, en présence d'acide sulfurique, on obtient une dioxyméthyl-quinizarine :



qui ne jouit pas de propriétés colorantes. Vient-on à éliminer le méthyle, on obtient la quinalizarine, qui, renfermant le groupement caractéristique de l'alizarine, est une véritable matière colorante.

Diméthylquinalizarine. — On chauffe pendant deux heures, à 130°, 6 grammes d'hydroquinone avec 10 grammes d'acide hémipinique et 25 grammes d'acide sulfurique concentré. On verse dans l'eau, on lave le précipité à l'eau bouillante et on purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des lamelles microscopiques d'un brun rouge, fusibles à 225-230°. Le rendement n'est que de 3 0/0 du rendement théorique. Ce corps se dissout en violet-bleu dans les alcalis, et en bleu pur dans l'acide sulfurique concentré. A l'état pur il ne teint pas les tissus mordancés. Son dérivé acétylique cristallise en petites aiguilles, fusibles à 210-211°.

Quinalizarine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^2$. — La dissolution dans l'acide acétique du dérivé diméthylé, saturée de gaz acide chlorhydrique, est chauffée en vase clos à 200°. Les tubes se rem-

plissent de belles aiguilles rouges, qu'on purifie en les traitant par l'acide acétique, qui dissout l'éther diméthylque inattaqué.

La quinalizarine ne fond pas à 275°; elle se sublime en longues aiguilles rouges à reflets verts. Elle teint les tissus mordancés, comme l'alizarine, en donnant des nuances plus violacées; il faut ajouter de l'alcool au bain de teinture, à cause du peu de solubilité du produit. Les nuances obtenues rappellent celles données par la cochenille, avec les mêmes mordants.

Tétracétyl-quinalizarine. — Aiguilles fusibles à 204°.

L'acide hémipinique agit également sur le p.-crésylol en présence d'acide sulfurique. On n'a pu obtenir à l'état de pureté le produit intermédiaire $C^6H^3(OCH^3)_2 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C^6H^3 \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3 \end{smallmatrix}$. Par élimination complète des groupes CH^3 , on obtient une matière colorante, qui est un dérivé de l'alizarine et qui sera étudiée ultérieurement.

G. DE B.

Sur le diméthylantragallol; W. BIRUKOFF

(D. ch. G., t. 30, p. 870). — La matière première qui sert à la préparation du diméthylantragallol est l' α -métaxyldine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CH^3)_{(3)}(AzH^3)_{(4)}$. Le produit commercial est traité par le quart de son poids d'acide acétique cristallisable et abandonné au repos pendant vingt-quatre heures. L'acétate de m.-xyldine cristallise.

La m.-xyldine ainsi obtenue a été transformée en nitrile, par la méthode de Sandmeyer. Le m.-xylonitrile forme une huile jaunâtre, bouillant à 224-224°. Le rendement en xylonitrile atteint 60 0/0 du rendement théorique. L'acide sulfurique à 85 0/0 transforme ce nitrile en amide; on achève la saponification par l'acide chlorhydrique en vase clos à 170°. L'acide xylique obtenu (60 0/0 du rendement théorique) fond à 126°. On le transforme en diméthylantragallol de la manière suivante. On chauffe pendant vingt heures à 70-120°, 5 parties d'acide métaxylique avec 8 parties d'acide gallique et 40 parties d'acide sulfurique. On verse dans l'eau, on lave et on épuise par l'alcool, qui ne dissout pas l'acide rufigallique.

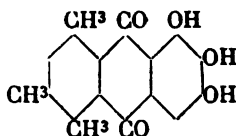
Le diméthylantragallol est purifié par cristallisation dans l'acétone. Il forme de belles aiguilles orangées; le rendement en diméthylantragallol est à peine de 2 0/0 du poids de l'acide m.-xylique employé.

Par distillation avec le zinc en poudre, le diméthylantragallol fournit un hydrocarbure qui cristallise en lamelles, fusibles à

220-226°; la quinone correspondante fond à 112°. Des corps à propriétés analogues ont été obtenus par Gresly en partant d'acide p.-xylène phtaloxylrique.

G. DE B.

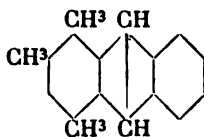
Sur le triméthylantragallol; H. WENDE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 867). — La ψ -cumidine, purifiée par cristallisation dans l'alcool étendu, a été transformée par la méthode de Sandmeyer en nitrile correspondant. Le rendement en nitrile est de 15 0/0 du rendement théorique. Chauffé en vase clos à 160-170°, pendant trois heures et pendant une heure à 190°, avec 6 parties d'acide chlorhydrique ($D=1,19$), ce corps se transforme en acide durylique. Ce dernier est transformé en dérivé anthracénique de la manière suivante. On chauffe graduellement à 120° un mélange de 3 parties d'acide durylique, 2 parties d'acide gallique et 30 parties d'acide sulfurique concentré. On verse dans l'eau, on lave à l'eau et on épuise par l'alcool; le résidu insoluble est constitué par l'acide rufigallique. Le triméthylantragallol est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des aiguilles brunes, brillantes, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, peu solubles dans la benzine et fusibles à 244°. Le triméthylantragallol a pour formule :



Il teint les tissus mordancés en nuances plus orangées que celles fournies par l'anthragallol.

Avec l'anhydride acétique, on obtient des lamelles rhombiques d'un jaune clair, fusibles à 174°.

Le triméthylantragallol, distillé avec le zinc en poudre, fournit deux hydrocarbures, dont l'un, fusible à 236°, est probablement identique au triméthylanthracène de Gresly :



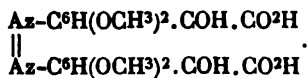
Oxydé en solution acétique par l'acide chromique, cet hydrocarbure fournit la triméthylanthraquinone, fusible à 161°, à côté d'un autre produit moins méthylé, fusible au-dessus de 200°.

A côté du triméthylanthracène, il se forme par la distillation du

triméthylanthragallol avec le zinc en poudre un hydrocarbure liquide, qui est probablement un hydrure de triméthylanthracène.

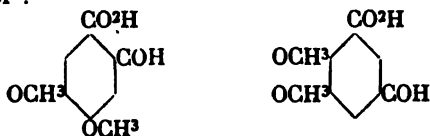
G. DE B.

Sur l'acide azo-opianique et un nouveau dérivé de l'indigo; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 19, p. 351). — Prinz, qui a découvert l'acide nitro-opianique, a dit de lui qu'au lieu de donner par réduction au moyen du chlorure stanneux de l'acide amido-opianique, il fournissait au contraire de l'acide azo-opianique :



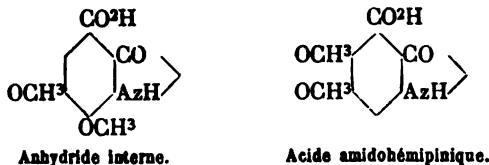
Toutefois Prinz annonçait s'être trouvé en présence de nombreuses difficultés; entre autres, bouilli avec de l'eau de baryte, le prétendu acide azo-opianique donnait de l'amidohéminate de baryum.

On hésite actuellement entre deux formules de l'acide opianique; contrairement à l'opinion commune, l'auteur préfère la seconde due à Wegscheider :



Si on nitre cet acide, on voit que le groupe AzO^2 peut se trouver dans les deux cas dans la position ortho avec le reste aldéhydique (l'auteur démontre plus loin que le groupe AzO^2 se place bien dans cette position); on a alors une orthonitrobenzaldéhyde substituée: or l'aldéhyde orthonitrobenzoïque a été transformée par réduction par

Friedländer et Henriques en anthranile $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{AzH} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$, anhydride interne de l'acide anthranilique; on peut donc admettre que, dans les mêmes conditions, l'acide nitro-opianique se transformera en l'un des deux composés :



Ces deux composés sont isomères du prétendu acide azo-opia-

rique. Cette hypothèse explique toutes les propriétés qui étonnaient dans l'acide azo-opianique : son manque de coloration, sa résistance à la réduction, sa transformation en acide amidohémipinique par addition d'eau.

Ce qui, pour l'auteur, démontre bien que le groupe AzO^{H} est bien dans la position ortho par rapport au reste aldéhydique, c'est qu'il a produit à l'aide de l'acide nitro-opianique, de l'acétone et de la potasse, un indigo substitué, par une réaction parallèle à celle de Baeyer et Drewsen.

Il dissout l'acide nitro-opianique dans le moins possible d'acétone, chasse l'excès d'acétone par ébullition, ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il se produise un fort trouble, puis de la soude à 2 0/0 jusqu'à ce que la couleur du mélange d'abord jaune, vire au vert-rougeâtre. On chauffe quelque temps entre 40 et 50°, et par refroidissement il se dépose des flocons verts qui apparaissent sous forme de cristaux verts.

Il vaut mieux remplacer la lessive de soude par l'eau de baryte. La matière se précipite sous forme d'un sel de baryte qui est vert. On obtient aussi la matière colorante en remplaçant l'acétone par de l'acide pyrotartrique.

La matière colorante est insoluble dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'acétone, même à l'ébullition; l'acide acétique et l'anhydride acétique la dissolvent faiblement, l'aniline et surtout le phénol la dissolvent avec une belle couleur verte. Séchée, cette matière colorante se présente sous forme d'une masse d'un bleu vert, qu'on peut distiller sans la décomposer et qui possède une forte odeur de vanille.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en bleu, l'eau la reprécipite en vert; il semble s'être formé un acide sulfoné. La solution sulfurique présente une bande d'absorption de D jusqu'à F.

L'éther nitro-opianique se comporte de la même manière que l'acide opianique en présence d'acétone et de soude. L. BV.

Synthèse de dérivés de l'indonaphtène; W. ROSE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1273). — L'intéressante synthèse de Graebe, du diphenylènegcarbonyle par l'acide diphenylcarbonique

$$\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO}^{\text{H}} \end{array} = \text{H}^2\text{O} + \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{array} > \text{CO},$$

a conduit l'auteur à essayer un travail du même genre.

L'acide dibromocinnamique (fondant à 100°) a été chauffé avec

de l'acide sulfurique concentré ; il se forme le corps $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CBr \\ \diagup CBr \end{array}$

dérivant de l'indonaphtène $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH \\ \diagup CH \end{array}$. Ce corps fond à 123°.

Cette acétone fournit une oxime en aiguilles jaunes, fondant à 195°.

Elle présente les propriétés d'un corps non saturé ; elle fixe encore deux atomes de brome et donne alors $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown CBr^2 \\ \diagup CBr^2 \end{array}$ dérivant par

substitution de l'hydrindonaphtène $C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup OH^3 \\ \diagdown CH^3 \\ \diagup CH^3 \end{array}$.

Ce corps fournit aussi une oxime fondant à 210° ; quand on le fait bouillir avec de l'alcool, il perd deux atomes de brome et redonne le corps primitif.

L. BV.

Réactions du furfurel ; H. SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 540). — Un mélange à volumes égaux de xylidine et d'acide acétique cristallisable, additionné d'un peu d'alcool, donne au contact du furfurel une coloration rouge très intense. Cette réaction est caractéristique ; elle est en outre d'une sensibilité extraordinaire, et permet, d'après l'auteur, de caractériser un deux-millième de milligramme de furfurel.

Grâce à cette réaction, l'auteur a pu reconnaître que le furfurel prend naissance dans l'action de la chaleur sur tous les hydrates de carbone, le bois, le coton, le papier, le sucre de canne, la résine de gaïac, la plupart des glucosides, etc. ; il s'en produit dans la plupart des opérations culinaires, dans la préparation des caramels, des pâtisseries, le grillage du café et du cacao, etc.

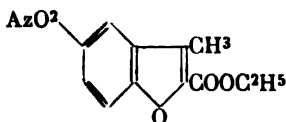
L'acide cholalique et l'acide méconique, au contraire, ne donnent pas trace de furfurel par l'action de la chaleur, non plus que la pyrocumanilide et le chlorhydrate de furaniline.

AD. F.

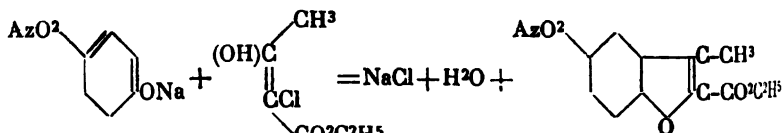
Sur les dérivés du furfurane ; G. NUTH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1332). — Le professeur Hantzsch a trouvé une réaction qui permet de préparer des dérivés compliqués du furfurane en partant de l'éther chloracétylacétique et d'un phénate. Il a lui-même appliqué sa méthode au phénol ordinaire et à la résorcine ; G. Pfeiffer, aux naphols ; Lang, aux crésols et à la phloroglucine. L'auteur l'a étendue aux phénols substitués, au nitrophénol et à

l'huile de Gaulthéria, aussi bien qu'à la pyrocatechine, l'hydroquinone et enfin à l'éther quinonehydrodicarbonique.

Des trois nitrophénols, seule la combinaison para réagit et plus difficilement encore que le phénol. On chauffe à une douce chaleur le paranitrophénolate de sodium avec la quantité calculée d'éther chloracétylacétique, débarrassé d'acide chlorhydrique. La réaction marche avec une certaine vivacité : il se forme alors une huile brune, sans doute l'éther paranitrophénoxyacétylacétique qui, après lavage à l'eau, est dissous dans l'acide sulfurique concentré, maintenu ainsi plusieurs heures en solution et finalement versé à nouveau dans l'eau. Le liquide brunâtre est lavé avec une lessive de soude étendue, et cristallise en solution étherée en aiguilles réunies en faisceaux. On obtient ainsi l'éther paranitrométhylcoumarilique :



La réaction est la suivante



Cet éther fond à 74°; il est faiblement soluble dans les dissolvants habituels.

Acide paranitrométhylcoumarilique. — On l'obtient par saponification de l'éther au moyen d'une lessive alcaline et acidification de la solution par l'acide chlorhydrique. Après recristallisation dans l'éther, il fond à 178°.

Il se dissout à peine dans l'eau froide, mais assez facilement dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Ses sels sont peu solubles. Les solutions neutres de ses sels alcalins précipitent les sels de plomb, les sels mercuriels et mercuriques, ceux de cobalt et de cuivre et le chlorure ferrique.

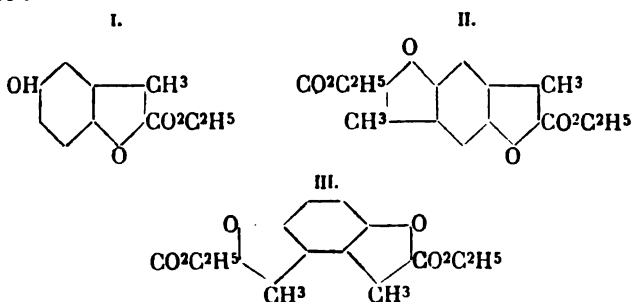
Son sel d'argent cristallise avec une demi-molécule d'eau.

Tous les dérivés de la paranitrométhylcoumarine donnent avec l'acide sulfurique concentré une coloration brun-rouge.

On observe pour les trois nitrophénols ce que Lang avait déjà constaté pour les trois crésols. Le dérivé para donne des rendements convenables, le méta des rendements faibles et le dérivé ortho des rendements tout à fait insuffisants.

C'est ainsi que le dérivé sodé de l'huile de Gauthéria n'a presque rien donné.

L'hydroquinone et l'éther chloracétylacétique peuvent théoriquement fournir trois dérivés du furfurane; un éther oxyméthylcoumarilique et deux éthers p.-benzodifurfuranedicarboniques isomères :



L'auteur n'a pu isoler qu'un seul de ces trois produits, le parabenzodiméthylidifurfuranedicarbonate diéthylique. Il prend naissance en chauffant deux molécules d'éther chloracétylacétique avec une molécule d'hydroquinone disodique. On obtient ainsi une huile, qui finit par donner des cristaux fondant à 150°.

Pour décider si cet éther répond à la formule II ou à la formule III, c'est-à-dire s'il correspond à l'anthracène ou au phénanthrène, l'auteur a eu l'idée d'essayer d'en faire la synthèse au moyen de l'acide dioxytéréphtalique; l'identité ou la non-identité du produit déjà obtenu avec celui qu'on devait obtenir devait éclaircir la constitution du premier. Malheureusement l'expérience n'a pas abouti et la question est toujours pendante.

L'acide correspondant est constitué par une masse amorphe de couleur verte. Il fond à une si haute température qu'on n'a pu prendre son point de fusion.

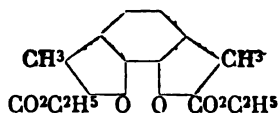
Son sel de baryum cristallise avec deux molécules d'eau. Celui d'argent est anhydre.

Parabenzodiméthylidifurfurane $C^6H^2 \left(\begin{array}{c} C(CH_3) \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ CH \end{array} \right)_2$. — Il se forme

par la distillation du sel de potassium brut. C'est une huile qui se prend en une masse blanche. Il fond à 108° et est soluble dans les dissolvants habituels.

La pyrocatéchine et l'éther chloracétylacétique devraient donner un dérivé oxyfurfuranique et un dérivé difurfuranique; on obtient

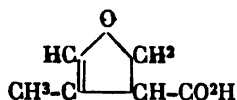
seulement un corps solide et avec un faible rendement, l'orthobenzodiméthylidifurfurane dicarbonatédiéthylique.



Il fond à 155°. L'acide orthodicarbonique cristallise anhydre. Son sel de baryum cristallise au contraire avec deux molécules d'eau.

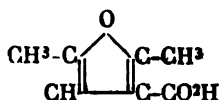
L. BV.

Sur la constitution de l'acide pyrotritarique;
C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1074). — L'auteur combat la formule de constitution donnée par Fittig à l'acide pyrotritarique



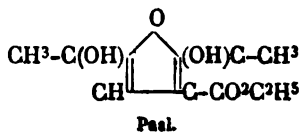
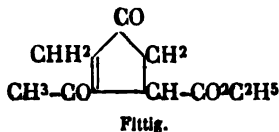
La formule de Fittig indique un dérivé du pentaméthylène qui est un acide acétonique non saturé à une seule double liaison. Or, cet acide ne doit pas contenir de carbonyle, car il ne réagit pas sur l'hydroxylamine, ni sur la phénylhydrazine; il est complètement détruit par le perchlorure de phosphore. De plus, l'acide pyrotritarique donne un tétrabromure; d'après la formule de Fittig il ne devrait donner qu'un dibromure.

L'auteur, au contraire, fait de l'acide pyrotritarique un dérivé du furfurane, l'acide α -diméthyl- β -furfuranecarbonique :



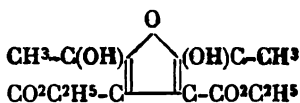
Cette constitution concorde bien avec les faits observés par l'auteur (action du brome, de l'hydroxylamine, etc.).

La formule de Fittig est due à une fausse interprétation de la synthèse de l'acide pyrotritarique en partant de l'éther acétonyl-acétylacétique :



On a fait avec l'acétophénonacétylacétate d'éthyle l'éther phénylméthylfurfurane-carbonique; cette synthèse tout à fait analogue

à celle de l'acide pyrotritarique ne peut s'exprimer que par une formule analogue à celle de l'auteur. Celui-ci cite encore à l'appui de sa formule la synthèse qu'a faite Knorr de l'acide carbopyrotritarique en partant du diacétylsuccinate d'éthyle :



Les nombreux dérivés de l'acide pyrotritarique, préparés par M. Paal en collaboration avec M. Diétrich, justifient complètement sa manière de voir.

L. BV.

Sur quelques dérivés de l'acide pyrotritarique ; F. DIETRICH et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1077). —

A part ses sels, on a peu décrit de dérivés de l'acide pyrotritarique, car les réactifs, ou n'ont pas d'action sur lui, ou le détruisent entièrement. L'acide iodhydrique, chauffé avec lui en tube scellé, a bien donné un liquide huileux insoluble dans les alcalis, mais en trop petite quantité pour qu'on puisse l'étudier.

Action du brome sur l'acide pyrotritarique. — C. Böttiger a annoncé avoir obtenu, par l'action de l'eau de brome sur l'acide pyrotritarique, du bromoforme et une acétone bromée volatile (*Bull.*, t. 43, p. 348).

Acide pyrotritarique tétrabromé. — On a obtenu ce produit de substitution en exposant l'acide pyrotritarique sec dans un dessiccateur à l'action de vapeurs de brome sèches. On le laisse ainsi pendant vingt-quatre heures à une température ne dépassant pas 15°. On transporte ensuite le produit de la réaction dans une atmosphère sèche au-dessus de chaux sodée. Le produit qui s'était coloré en rouge redevient blanc. On le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'acide acétique cristallisable et finalement dans un mélange de chloroforme et de ligroïne. On obtient ainsi des prismes fondant à 161-162°, solubles dans l'éther, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, insolubles dans l'eau et la ligroïne.

Ses sels sont très instables, les solutions alcalines les décomposent ; l'acide lui-même est décomposé par l'aniline et la phénylhydrazine en solution étherée.

Un courant d'acide chlorhydrique dans sa solution alcoolique n'a pu l'éthérifier.

Sa transformation en acide pyrotritarique est facile. On le dissout dans l'alcool, on ajoute un peu d'eau et d'acide acétique, et on

traite par l'amalgame de sodium. La transformation est presque quantitative.

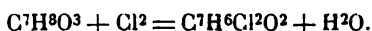
Tétrabromure d'acide tétrabromopyrotritarique. — On dissout l'acide sec dans le brome sec. Au bout de quelque temps la nouvelle substance se précipite, on se débarrasse de l'excès de brome par évaporation et on fait cristalliser dans l'acide acétique ou le chloroforme.

Les sels sont instables et la réduction par l'amalgame de sodium le transforme en acide pyrotritarique.

Acide pentabromopyrotritarique. — On l'obtient en chauffant en tube scellé l'acide tétrabromé avec un excès de brome à la température de 100°. Il se dégage à l'ouverture de l'acide bromhydrique. Il reste après évaporation une masse cristalline, qu'on purifie par l'acide acétique et qu'on fait cristalliser dans un mélange de chloroforme et de ligroïne. Il fond à 197°.

Action du pentachlorure de phosphore. — Il réagit à 100° en donnant un chlorure d'acide qui, en présence de l'eau, régénère l'acide.

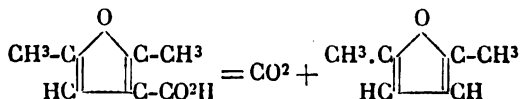
En chauffant plus fort, il se produit la réaction suivante :



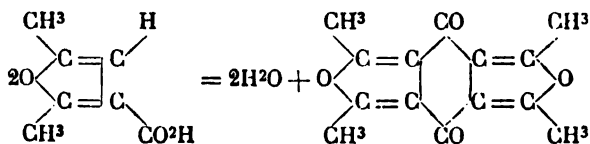
Les auteurs n'ont pas encore pu déterminer la constitution du corps qui prend naissance.

Produits de la distillation de l'acide pyrotritarique. — Les auteurs ont préparé l'acide pyrotritarique en distillant l'acide carbopyrotritarique obtenu par la méthode de Knorr.

La distillation de l'acide pyrotritarique fournit de l' α -diméthylfurfurane



et une autre substance ayant pour formule $C^7H^6O^3$ dont les propriétés physiques conduisent à doubler la formule et qui prendrait naissance d'après l'équation :



Les auteurs ont appelé ce nouveau corps *uvinone*. Sa formation

est analogue à celle de l'antraquinone en partant de l'acide benzoïque.

α-Diméthylfurfuraue. — On se sert pour sa préparation de l'acide carbopyrotritarique de Knorr. La distillation se fait dans une cornue communiquant avec un ballon à deux tubulures communiquant lui-même avec un second ballon en relation avec un réfrigérant.

On chauffe l'acide par portions de 50 à 100 grammes. Dans le premier ballon distillent l'acide pyrotritarique et l'uvine pendant que le diméthylfurfurane plus volatil passe dans le second. On le lave ensuite avec une lessive de soude et on le distille sur le sodium. C'est un liquide incolore bouillant à 94°.

Le rendement est de 5 à 7 0/0; quand on distille l'acide pyrotritarique il est plus mauvais encore.

On peut aussi l'obtenir en traitant l'acétonylacétone par le chlorure de zinc ou l'anhydride phosphorique.

Il est insoluble dans l'eau et les solutions alcalines, miscible en toute proportion aux autres dissolvants.

Les acides minéraux à chaud le résinifient; il ne s'unit pas à la phénylhydrazine même à 150°.

L'eau en tube scellé reproduit l'acétonylacétone. Chauffé à 150-170° en vase clos avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, il a fourni une petite quantité d'une huile volatile avec la vapeur d'eau, ne contenant pas d'iode, qu'on n'a pas pu déterminer.

Uvine $C^{14}H^{12}O^4$. — Le contenu du premier ballon est lavé avec de la soude et on fait cristalliser le résidu dans l'acide acétique bouillant. On obtient des aiguilles incolores, fondant à 247°, 5, sublimes, ressemblant à de l'antraquinone cristallisée dans l'acide acétique.

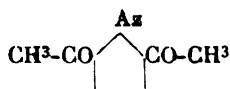
Le rendement est faible; 1 kilogramme d'acide carbopyrotritarique n'a donné que 20 grammes d'uvine. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'acétone et la benzine, davantage dans l'acide acétique bouillant.

La poudre de zinc la carbonise; le chlorhydrate d'hydroxylamine à 150° donne un produit soluble en partie dans les lessives alcalines, qui est reprécipité par les acides.

Uvine octobromée. — On l'obtient en faisant réagir sur l'uvine un excès de brome en tube scellé à 100°. L'évaporation de l'excès de brome laisse des prismes pyramidés jaune-rouge d'uvine octobromée.

L. BV.

Action de l'anhydride acétique sur le I.-méthylpyrrol et le I.-benzylpyrrol; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1368). — *I.-méthylpyrrol.* — Ciamician a décrit, en collaboration avec Dennstedt (*Bull.*, t. 43, p. 664), un dérivé monacétylé de cette combinaison. Quand on chauffe pendant huit heures, à 250°, en tube scellé, 1 partie de méthylpyrrol avec 10 parties d'anhydride acétique, on obtient un dérivé diacétylé. Le produit de la réaction est noir; mais, après l'avoir lavé à la soude pour enlever l'excès d'anhydride acétique, si on l'agite avec de l'éther, on obtient, après évaporation du dissolvant, une huile qui cristallise. Les cristaux, pressés avec du papier à filtre et recristallisés plusieurs fois dans l'eau bouillante, sont incolores et fondent à 133-134°. L'analogie de cette combinaison avec le pyrrolènediméthylcarbonyl leur a fait donner la formule de constitution :



I.-benzylpyrrol. — On connaissait déjà une combinaison de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Az}$, obtenue par Lichtenstein dans la distillation du mucate de paratoluidine. Ce corps, dont il a préparé un dérivé tétra-acétylé, est sans doute le I.-tolylpyrrol.

Les auteurs ont obtenu leur benzylpyrrol à l'aide du chlorure de benzyle et du pyrrol potassé. On chauffe quelque temps au réfrigérant ascendant, puis on distille avec la vapeur d'eau. On obtient une huile qu'on peut distiller sous pression réduite. Son point d'ébullition est à 247°, sous la pression de 765 millimètres.

Le benzylpyrrol est solide à la température ordinaire, mais il fond à la chaleur de la main en un liquide incolore qui jaunit à l'air et à la lumière. Il a une odeur caractéristique qui n'est pas désagréable et qui tient le milieu entre celle du méthyl- et celle du phénylpyrrol. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Si on le chauffe en tube scellé avec 10 parties d'anhydride acétique et qu'on le traite comme le méthylpyrrol, le benzylpyrrol donne un dérivé diacétylé, qu'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable et l'éther de pétrole. Sa solution alcoolique laisse déposer de petites aiguilles incolores qui fondent à 129-130°. Il est très vraisemblable qu'il a la même constitution que le dérivé diacétylé du pyrrol.

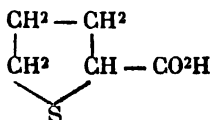
L. BV.

Sur l'addition d'hydrogène au noyau thiophénique (II); F. ERNST (*D. ch. G.*, t. 20, p. 518). — Dans un mémoire antérieur (*Bull.* t. 47, p. 820), l'auteur a étudié la transformation de l'acide thiophènedicarbonique en acide tétrahydrothiophènedicarbonique : le présent mémoire est le travail analogue sur l'acide α -thiophénique.

L'acide α -thiophénique peut être préparé par l'oxydation de l'acétothiénone, mais il est alors mélangé de grandes quantités d'acide thiénylglyoxylique. Il vaut mieux oxyder la *propiothiénone*, que l'on obtient elle-même par l'action du chlorure de propionyle sur le thiophène, en présence de chlorure d'aluminium.

La réduction de l'acide α -thiophénique s'opère au moyen de l'amalgame de sodium en solution alcaline, au bain-marie. On isole le produit de la réaction en acidulant, et en épuisant par l'éther.

L'acide tétrahydro-thiophène- α -monocarbonique



cristallise en grandes lamelles incolores, fusibles à 51° (corr.), très solubles dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins solubles dans l'éther; il est volatil avec la vapeur d'eau, mais il se détruit par la distillation.

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il donne lieu à un dégagement d'oxyde de carbone. Il donne à chaud, avec l'isatine et l'acide sulfurique, la réaction de l'indophénine.

Le sel de calcium $(\text{C}^4\text{H}^7 \cdot \text{S} \cdot \text{CO}^2)^2\text{Ca}$ forme une masse cristalline, soluble dans l'eau.

Le sel d'argent $\text{C}^4\text{H}^7\text{S} \cdot \text{CO}^2\text{Ag}$ est un précipité résineux, qui se transforme spontanément, du jour au lendemain, en petits cristaux blancs et brillants.

L'éther méthylique $\text{C}^4\text{H}^7\text{S} \cdot \text{CO}^2\text{CH}^3$ est un liquide incolore, huileux, bouillant sans altération à 206° (non corr.)

L'éther éthylique $\text{C}^4\text{H}^7\text{S} \cdot \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ est un liquide jaunâtre, qui peut être distillé : le point d'ébullition n'a pas été déterminé faute de matière.

AD. F.

Sur les dérivés halogénés des bases pyridiques et des acides pyridine-carboniques; G. PFEIFFER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1343). — Les corps de la série pyridique se

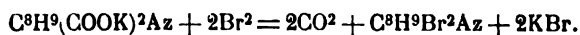
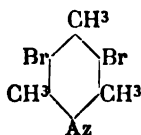
distinguent des dérivés de la benzine par leur grande indifférence vis-à-vis des réactifs *substituants*, tels que l'acide sulfurique, l'acide azotique et les halogènes. L'acide sulfurique n'agit qu'à haute température; on ne connaît pas de nitropyridines. Quant aux dérivés bromés et chlorés, ils sont en nombre très restreint, et l'on n'est pas encore fixé sur la position relative des hydrogènes substitués.

Hofmann a préparé une bromopyridine qui semble être un dérivé β , et un dérivé dibromé qui doit être $\beta\beta'$. L'auteur a entrepris de fixer d'une manière certaine la constitution de ces divers corps.

Dibromure de collidine $C^8H^{11}AzBr^2$. — Quand on ajoute à froid du brome à la base, en solution dans le sulfure de carbone, il se forme un précipité cristallin de couleur orangée, qui constitue le dibromure en question.

Ce dibromure se transforme facilement, quand on le chauffe, en un produit de substitution.

Action du brome sur l'acide collidinedicarbonique. — Le brome agit mal en solution acide ou en solution alcaline, mais avec la plus grande facilité en solution neutre. Le sel de potassium obtenu par la saponification de l'éther collidinedicarbonique, est dissous dans deux à trois fois son poids d'eau et décomposé par le double de son poids de brome. Il se produit un vif dégagement d'acide carbonique, et la masse se remplit de cristaux rouges, qui sont un mélange du dibromure de l'acide non attaqué et de collidine dibromée. On chauffe alors un peu, et on lave avec une lessive de soude pour enlever l'excès de brome. L'huile qui s'est formée cristallise; on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant, et l'on a la dibromocollidine symétrique



La constitution de ce produit ne peut être douteuse, étant donnée la constitution, connue par la synthèse, de la collidine employée.

La dibromocollidine est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans le même réactif à chaud. Elle est très soluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Elle fond à 81° et bout sous la pression de 726 millimètres, vers $262-263^\circ$, à peu près sans décomposition. C'est un corps facilement volatil avec la vapeur d'eau et possédant alors une odeur aromatique. A

l'état cristallisé, il n'a presque pas d'odeur. La dibromocollidine est une base faible ; elle se dissout dans les acides étendus.

Son chlorhydrate cristallise en cristaux courts ; il n'est pas déliquescent. Il fond en bouillonnant à 202-204°.

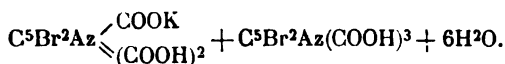
Le chloroplatinate cristallise avec 2 molécules d'eau. Il consiste en aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau chaude. Il n'est pas encore fondu à 290°.

Le dichromate de potassium ou l'acide chromique provoque, dans une solution de chlorhydrate de dibromocollidine, un précipité de dichromate, qui fond à 146°.

Le picrate cristallise en longs prismes ; son point de fusion est à 159-160°. Il est soluble dans l'alcool, mais pas dans l'eau.

Oxydation de la dibromocollidine. Acide $\beta\beta'$ -dibromopyridine-tricarbonique. — La base est oxydée par la quantité calculée de permanganate à 5 ou 10 0/0, et on fait bouillir jusqu'à décoloration. Cet acide cristallise avec 4 molécules d'eau, qu'il perd à 105°. Déshydraté, il fond à 204-206°.

On en obtient un sel de potassium cristallisé correspondant à la formule



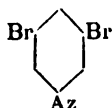
Le sel de cuivre se précipite quand on mêle une solution du sel précédent avec une solution d'acétate de cuivre.

Le sel d'argent est un précipité amorphe, qu'on obtient par le nitrate d'argent.

Sont aussi insolubles et amorphes les sels de plomb et de mercure ; celui de calcium cristallise en aiguilles, et celui de fer est soluble. Le sulfate ferreux donne avec cet acide la coloration décrite par Skraup comme caractéristique des acides pyridine- α -carboniques.

En chauffant cet acide pyridinedibromotricarbonique, on pouvait s'attendre à voir se produire l'acide dibromo-isonicotianique par départ des deux carboxyles qui sont dans la position α . L'acide est assez stable ; il reste intact par ébullition avec l'acide acétique cristallisable. Mais quand on le chauffe vers 165°, il perd de son poids et donne un sublimé de dibromopyridine.

Cette dibromopyridine a évidemment pour constitution :



$\beta\beta'$ -dibromopyridine.

Cette dernière fond à 110-111°; elle est identique avec la dibromopyridine d'Hofmann.

Les efforts pour remplacer ces deux bromes par des groupes éthyle ou méthyle ont été totalement infructueux. Le sodium et l'iodure d'éthyle n'ont pas réagi sur la dibromocollidine; mais en chauffant pendant plusieurs jours cette même dibromocollidine avec de l'éthylate de sodium, on a obtenu une collidine diéthoxylée qui bout à 217-219°.

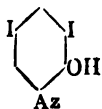
L'action du brome sur l'acide lutidinedicarbonique symétrique donne le dérivé $\beta\beta'$ -dibromé; la réaction se fait en chauffant le sel de potassium de l'acide avec le brome à 180° en tube scellé. Le dérivé dibromé, qui fournit un chloroplatinate cristallisant avec 2 molécules d'eau, fond à 65°.

Action du brome sur l'acide quinoléique. — Après digestion de quelques heures de l'acide avec le brome, il se forme un produit d'addition cristallin. On a encore, dans ce cas, la $\beta\beta'$ -dibromopyridine, par décomposition du produit d'addition.

Action du brome sur l'acide pyridinepentacarbonique. — On obtient encore la $\beta\beta'$ -dibromopyridine fondant à 110-111°.

Action de l'iode sur l'acide quinoléique. — On dissout 1 partie d'acide quinoléique dans une lessive de soude jusqu'à neutralité; on ajoute ensuite le double d'iodure de potassium et 3 parties d'iode pulvérisé. On fait digérer le tout à 180-200° pendant quelques heures; le liquide coloré laisse, au bout de quelque temps, déposer des aiguilles brunes. Ce corps présente la constitution d'une di-iodoxyypyridine. Ce sont des aiguilles brunes, à peine solubles dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, très peu dans l'eau bouillante, mais se dissolvant facilement dans l'acide acétique et l'alcool amylique bouillants. Il fond à 257-259° et se décompose sur la lame de platine en dégageant d'abondantes vapeurs d'iode. En le chauffant avec précaution, on peut le sublimer sous forme d'aiguilles presque incolores.

Le caractère basique du corps est très faible, mais il se combine assez facilement aux bases. Il donne un sel de sodium bien caractéristique qui cristallise avec 3 molécules d'eau. Les auteurs proposent pour constitution de leur produit



surtout par analogie avec la réaction du brome.

L. BV.

Préparation de bases pyridiques; E. DÜRKOPF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 444). — La collidine se prépare facilement en chauffant de l'aldéhyde-ammoniaque avec de l'acétaldéhyde. Il se forme une masse brune et huileuse de laquelle la base s'extrait facilement.

Cette méthode permet de préparer un grand nombre de bases pyridiques, en employant les diverses aldéhydes.

L'auteur a étudié également l'action de l'aldéhyde-ammoniaque sur l'acétone; il se forme des produits azotés, probablement des bases hydropyridiques.

E.

**Observations sur le mémoire de Conrad et Limpach intitulé : « Synthèse de dérivés de la quino-
léine au moyen de l'éther acétylacétique »; L. KNORR** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1397). — L'apparition du mémoire de Conrad et Limpach décide l'auteur à publier les résultats qu'il a obtenus sur le même sujet.

Il prépare, quantitativement et à l'état de pureté, l'éther β -phénylamido- α -crotonique, en mélangeant des quantités équivalentes d'aniline et d'éther acétylacétique. Au bout de quelques jours, l'eau qui prend naissance dans la réaction se sépare; on s'en débarrasse par le carbonate de potassium. On a ainsi une huile qui se dédouble facilement dans ses deux composants et se comporte, dans beaucoup de réactions, comme un mélange des deux produits qui lui ont donné naissance.

En la chauffant à 190-200°, on la transforme facilement en γ -méthylcarbostyrile. Quand on tente de distiller l'éther en question, il se produit une réaction: il se dégage de l'alcool, et, par refroidissement, le reste se prend en une masse cristalline. Le corps ainsi obtenu est bien la γ -oxyquinaldine décrite par Conrad.

L'auteur a cherché à produire cette condensation de la molécule à plus basse température, en chauffant l'éther avec de l'éthylate de sodium, suivant la méthode de Claisen. Le produit ainsi obtenu est traité par l'acide acétique cristallisable; il se sépare une huile contenant surtout l'éther non décomposé; en ajoutant de l'eau à la solution acétique, il se sépare des aiguilles brillantes d'acide phényllutidonemonocarbonique.

L. BV.

Action des trois aldéhydes nitrobenzoïques sur un mélange d'éther acétylacétique et d'ammoniaque; R. LEPETIT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1338). — On sait que l'aldéhyde benzoïque réagit sur l'éther acétylacétique en

présence de l'ammoniaque, en donnant un dérivé phénylé de la pyridine. L'auteur a voulu étendre cette réaction aux trois nitrobenzaldéhydes. Il s'est aperçu que, seule, la méta- se conduisait exactement comme l'aldéhyde benzoïque, le dérivé para- et surtout le dérivé ortho- s'en écartant notablement.

Réaction avec la métanitrobenzaldéhyde. — On mêle une solution alcoolique de 1 molécule de cette substance avec 2 molécules d'éther acétylacétique et un léger excès d'ammoniaque. On chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant le liquide, qui brunit notablement, et laisse par refroidissement déposer des cristaux en tables compactes qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 161°. On obtient 65 0/0 du rendement théorique du produit, qui est le métanitrophényllutidinedihydrodicarbonate diéthylique.

Ce corps se laisse oxyder assez facilement et perd ainsi ses deux atomes d'hydrogène. On y arrive en le dissolvant dans l'alcool et ajoutant à la solution quelques gouttes d'acide nitrique fumant. On refroidit, et par évaporation se déposent des cristaux presque incolores fondant à 129-130°, qui consistent en azotate de métanitrophényllutidinedicarbonate diéthylique. Ce corps, décomposé par l'ammoniaque, fournit l'éther qui, cristallisé dans l'éther ou l'alcool, fond à 65°.

Cet éther fournit un chloroplatinate qui fond à 202° sans décomposition. Il ne se laisse pas facilement saponifier; il donne, par suite d'une oxydation partielle, des dérivés azoïques colorés.

Méta-amidophényllutidinedicarbonate diéthylique. — Il se forme très facilement quand on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique le chlorhydrate du corps précédent. On obtient, par la soude, l'éther amidé, qui se comporte comme une base diacide et fond à 109-110°. Il donne un chloroplatinate en fines aiguilles microscopiques, jaune clair, qui fondent à 62° sans décomposition.

Réaction avec la paranitrobenzaldéhyde. — Les choses se passent comme dans le cas du dérivé méta, sauf que la réaction est beaucoup moins complète. On obtient une petite quantité de paranitrophényllutidinedicarbonate diéthylique $C^6H^4(AzO^2p) - C^2Az \begin{smallmatrix} (CH^3)H^2 \\ (CO^2C^2H^5)_2 \end{smallmatrix}, H^2$.

Réaction avec l'aldéhyde orthonitrobenzoïque. — Si l'on fait réagir non plus 1 molécule d'aldéhyde sur 2 d'acétylacétate d'éthyle, mais bien des molécules égales des deux corps, on obtient deux substances différentes, toutes deux avec un bon rendement.

L'une est l'orthonitrophényllutidinedihydrodicarbonate diéthy-

lique, qui fond à 119-120°, l'autre une substance insoluble dans la benzine et l'alcool, même bouillant, et fondant à 189°.

Cette substance, qui semble avoir pour formule brute $C^{19}H^{22}Az^4O^5$, donne un chlorhydrate et un chloroplatinate très bien cristallisé, le dernier fond à 192°. Sa constitution n'a pu encore être éclaircie.

Les auteurs ont essayé sur les trois aldéhydes en question l'action de la phénylhydrazine; ils ont obtenu dans les trois cas le résultat habituel. Le produit de condensation $C^6H^4(AzO^2)CH=Az^2HC^6H^5$ fond dans le cas du dérivé ortho à 152°; dans celui du dérivé para à 155°, la combinaison méta- est déjà fondue à 120°. L. BV.

Dérivés de l'isoquinoléine; S. HOOGEWERFF et W.-A. van DORP (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 305). — L'isoquinoléine C^9H^7Az , dans laquelle l'azote se trouve dans la position β , constitue environ 10 0/0 de la quinoléine du goudron de houille. L'isoquinoléine se purifie par cristallisations répétées de son sulfate dans l'alcool. Ce sel fond à 205-206°,5. La base pure fond à 22-23° et bout à 240°,5 sous la pression de 763 millimètres. Elle donne des combinaisons cristallisées avec plusieurs sels, tels que le chlorure mercurique, l'azotate d'argent. Elle attire l'eau et probablement l'acide carbonique de l'atmosphère.

Avec le brome, la base ne donne que des produits d'addition instables. Il a été impossible d'obtenir des dérivés de substitution.

Le chloroplatinate fond à 260° et non pas à 246-248° comme on l'a annoncé par erreur dans le précédent mémoire.

L'iodure de méthyle donne un *iodure de méthylisoquinoléinammonium* $C^9H^7AzCH^3I$ en aiguilles jaunes aplaties, fondant à 158-161°.

L'*iodure d'éthylquinoléinammonium* fond à 151°.

L'acide sulfurique fumant, chauffé avec la moitié de son poids de la base, la transforme en acide sulfo-isoquinoléique $C^9H^6AzSO^3H$. Le sel de baryum, contenant $9H^2O$, perd 7 molécules d'eau dans l'air sec. Il est facilement soluble dans l'eau chaude. Il se forme en même temps un autre acide dont le sel barytique est peu soluble.

L'isoquinoléine, traitée au bain-marie par l'acide chlorhydrique et l'étain, fixe 4 atomes d'hydrogène et le produit passe avec la vapeur d'eau. On le purifie en le transformant en chlorhydrate, qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Ce sel fond à 195-197°. La tétrahydro-isoquinoléine est liquide et bout à 232-233°. Elle est peu soluble dans l'eau, réduit l'azotate d'argent et absorbe l'acide

carbonique de l'air. L'acide azoteux la transformant en nitrosamine, il est probable que l'azote a fixé un atome d'hydrogène.

Le sulfate de tétrahydro-isoquinoléine fond à 231-232°.

La quinoléine et l'isoquinoléine ont des propriétés très voisines. Elles se distinguent particulièrement par ce fait que les iodures quaternaires d'isoquinoléine ne donnent pas de matières colorantes, de cyanines, avec les iodures quaternaires de lépidine et de quinaldine.

P. A.

Sur le nitrotolylglycocolle et l'oxydihydrotoluquinoxaline; R. LEUCKART et A. HERMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 24). — D'après les observations de Glaser et Buchanan, sur des trois dérivés nitrés de l'acide hydrocinnamique, le dérivé ortho- se distingue en ce que, réduit, il donne non pas le dérivé amidé correspondant, mais l'hydrocarbostyrile.

L'auteur a cherché si l'on pouvait avoir des corps cycliques correspondant à l'hydrocarbostyrile, en partant d'un acide orthonitrocinnamique dans lequel un des groupes CH^2 serait remplacé par un groupe imide : l'orthonitrophénylglycocolle $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzO}^2 \\ \text{AzH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$

et l'orthonitroformylbenzylamine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2-\text{AzH}-\text{COH} \end{matrix}$.

Les auteurs ont appliqué leurs idées à la série du toluène.

Orthonitrotolylglycocolle $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \text{CH}^3_{(1)} \\ \text{AzO}^2_{(3)} \\ \text{AzH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}_{(4)} \end{matrix}$. — Les au-

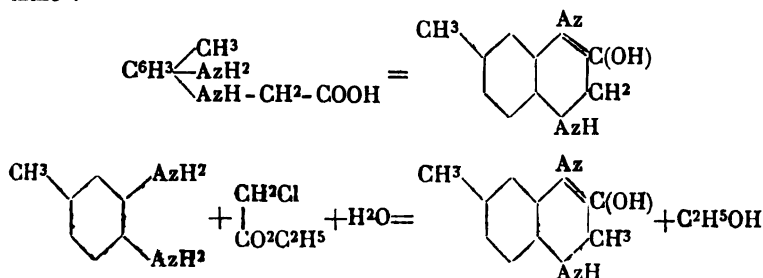
teurs ont préparé ce corps par la méthode J. Plöchl. C'est un acide monobasique qui se dissout dans les alcalis caustiques et les carbonates alcalins, et donne des sels stables, cristallisant bien et colorés en rouge.

Le sel d'ammonium est en aiguilles rouges, le sel de baryum en aiguilles cochenille; le sel de plomb, rouge pourpre, est insoluble dans l'eau.

L'éther éthylique s'obtient facilement en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide. Il fond à 65°.

Oxydihydrotoluquinoxaline. — L'acide ou son éther est saponifié, puis réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique : on obtient une combinaison qui, purifiée, fond à 265-266°. Elle cristallise dans l'eau chaude ou dans l'alcool en petites lames incolores. C'est l'oxydihydrotoluquinoxaline, identique à celle obtenue par Hins-

berg, en partant de l'éther chloracétique et de la toluylène-diamine :



Cette substance est à la fois faiblement basique et faiblement acide. Les acides minéraux énergiques la dissolvent sans l'altérer; à température élevée, elle donne une coloration pourpre.

Les alcalis caustiques fixent sur elle 1 molécule d'eau et donnent un sel de l'ortho-amidotolylglycocolle.

Chlorodihydrotoluquinoxaline. — On prépare ce corps par l'action du perchlorure de phosphore, sur la base précédente. On les chauffe ensemble au bain d'huile à 140-150° pendant quelques heures. Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on verse le mélange dans la glace et on distille dans la vapeur d'eau.

Il passe une huile incolore qui cristallise; on la fait recristalliser dans l'alcool; ce corps fond à 77°. C'est un corps insoluble dans l'eau, possédant l'odeur de quinoléine. Elle a des propriétés faiblement basiques; elle forme avec les acides minéraux des combinaisons qui ne sont pas dissociées par l'eau.

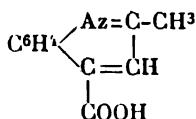
L'atome de chlore semble posséder la même fonction que celui de l' α -chloroquinoléine qui dérive du carbostyrile, car la chlorodihydrotoluquinoxaline, chauffée avec une solution alcoolique de potasse, fournit le dérivé éthoxylé correspondant.

Ce dernier est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, la benzine et la ligroïne; il cristallise en aiguilles courtes et soyeuses qui fondent à 67°. Il se dissout dans les acides concentrés; l'eau dissocie ses combinaisons. L'éther méthylique correspondant fond à 71°.

Les auteurs ne sont pas encore parvenus à préparer les dérivés de la benzylamine, qui leur sont nécessaires pour la seconde partie de leur travail. Ils comptent revenir sur ce sujet. L. BV.

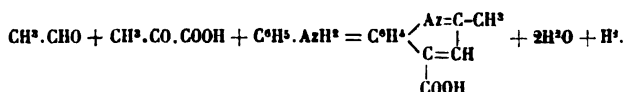
Sur les acides cinchoniniques α -alkylés; O. DEBNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 277). — C. Böttinger, en traitant l'acide pyruvique par de l'aniline, a obtenu l'acide aniluvitonique. Cet acide,

distillé sur de la chaux, fournit de la quinaldine. Sa constitution est donc la suivante :

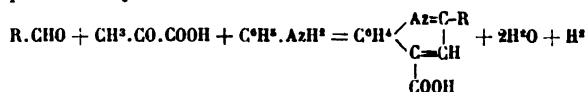


(α -méthylquinoléine- γ -carboxylée ou acide α -méthylcinchoninique).

L'auteur, pour expliquer cette réaction, admet qu'il se forme comme produit intermédiaire, et aux dépens de 1 molécule d'acide pyruvique, de l'aldéhyde, qui, réagissant sur une seconde molécule d'acide, provoque la réaction suivante :

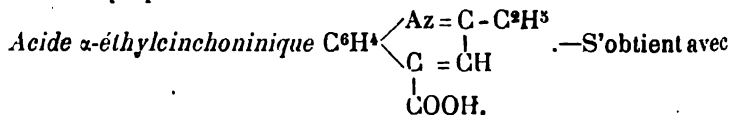


Cette réaction se trouve justifiée par ce fait, qu'en traitant un mélange d'acide pyruvique et d'aniline par les aldéhydes homologues de l'acétaldéhyde, on obtient toute la série des acides cinchoniniques α -alkylés :

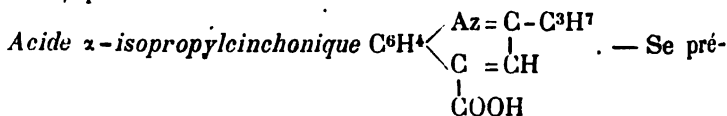


Ces acides, distillés sur de la chaux, fournissent les corps correspondants $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{Az}=\text{C}-\text{R} \\ \text{C}=\text{CH} \\ \text{H} \end{cases}$. La réaction se passe en solution

alcoolique; on chauffe pendant quatre heures au bain-marie. Les acides se déposent en grande partie par refroidissement; ils cristallisent facilement dans l'acide acétique cristallisable et l'alcool. L'auteur a préparé les dérivés suivants :



l'aldéhyde propylique; cristallise dans l'alcool en feuillets fondant à 173°. Cet acide, distillé sur la chaux sodée, fournit l' α -éthylquinoléine, qui bout à 245-246°.



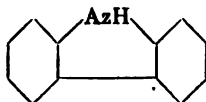
pare avec l'aldéhyde isobutyrique fusible à 146°, donne avec la chaux l' α -isopropylquinoléine C^6H^4 $\begin{matrix} \text{Az} = \text{C} - \text{C}^3\text{H}^7 \\ | \\ \text{C} - \text{CH} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ (bout à 255°).

Acide α -isobutyleinchoninique fusible à 186° donne l' α -isobutylquinoléine bouillant à 270-271°.

Acide α -phénylcinchoninique. — Se prépare avec la benzaldéhyde; fusible à 202-203°. L' α -phénylquinoléine fond à 83-84°.

E.

Sur la transformation de la thiodiphénylamine en carbazol; A. GOSKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 232). — Cette transformation s'effectue très facilement en faisant bouillir pendant quelques heures dans un réfrigérant à reflux de la thiodiphénylamine avec du cuivre fraîchement réduit et en grand excès; en distillant et en faisant cristalliser le produit distillé dans de l'alcool, on obtient jusqu'à 6 0/0 du rendement théorique en carbazol. Bernhsen ayant obtenu tout récemment la thiodiphénylamine avec la pyrocatechine et l'o.-amidophénylmercaptan, la formule du carbazol se trouve établie avec certitude et correspond au schéma suivant :



G. DE B.

Sur la naringine; W. WILL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 294). — La naringine est un glucoside qui a la formule $C^{31}H^{26}O^{11} + 4H^2O$. Le produit pur est blanc; il se dissout facilement dans l'alcool et l'eau chaude. Traité par une solution d'acide sulfurique à 2-3 0/0, pendant six heures au bain-marie, il se dédouble en donnant de la naringénine et de l'isodulcite.

Naringénine. — La naringénine fond à 248°; elle cristallise dans l'alcool en feuillets brillants et incolores, qui ne possèdent plus le goût amer de la naringine. Traitée à l'ébullition par la soude, elle se dédouble en phloroglucine et en acide naringénique.

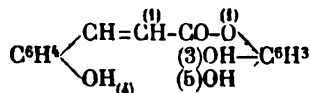
Acide naringénique. — Cet acide fond à 207° et donne avec le perchlorure de fer une coloration jaune ou rouge-brun. L'amalgame de sodium le transforme en acide hydronaringénique $C^9H^{10}O^3$ qui fond à 126° et donne, avec le perchlorure de fer, une coloration bleue.

Acide méthylnaringénique $C^{10}H^{10}O^3$. — L'acide diméthylé s'ob-

tient facilement en chauffant au réfrigérant à reflux, jusqu'à réaction neutre, 5^{gr},5 d'acide dissous dans l'alcool méthylique, avec 2^{gr},8 de potasse et 7^{gr},1 d'iodure de méthyle. Le dérivé méthylé s'extraît facilement par l'éther; il fond à 90°. Il se laisse saponifier partiellement. On obtient de la sorte l'acide monométhylé fondant à 167°.

Oxydation de l'acide méthylnaringénique. — En oxydant au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline, on obtient une huile incolore bouillant à 248°, qui possède l'odeur et la composition centésimale de l'aldéhyde anisique. Il se forme également de l'acide anisique. Ce dernier étant un acide paraméthoxybenzoïque, l'acide méthylnaringénique serait l'acide cinnamique correspondant, c'est-à-dire l'acide paraméthylcoumarique. L'acide naringénique serait l'acide paracoumarique.

La naringénine, qui ne possède pas le caractère acide de l'acide naringénique, est donc l'éther phloroglucique de l'acide paracoumarique :



z.

Méthode pour rechercher la pureté du chlorhydrate de cocaïne ; O. ANTRICK (*D. ch. G.*, t. 20, p. 310). — D'après l'auteur, l'analyse élémentaire et la réaction avec l'acide sulfurique ne suffisent pas pour reconnaître la pureté absolue de la cocaïne. L'utilisation de ses propriétés optiques donne, au contraire, des renseignements précis. L'auteur a étudié les différentes marques commerciales, et donne, sous forme de tableaux, le pouvoir rotatoire de ces produits. z.

Contribution à la chimie de l'ecgonine; W. GINTL et L. STORCH (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 78). — Lossen, en étudiant l'action de l'iodure de méthyle à 100° sur l'ecgonine, a obtenu un produit qu'il considère comme de l'iodhydrate d'ecgonine. Les auteurs ont repris cette étude et ont été conduits à des résultats différents. En chauffant à 100° pendant treize heures un mélange d'ecgonine, d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique, ils ont obtenu un produit d'addition; en effet, soumis à l'action successive du chlorure d'argent, puis du chlorure de platine, ce composé fournit un chloroplatinate cristallin, répondant à la formule $(\text{C}^9\text{H}^{15}\text{AzO}^3.\text{CH}^3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$.

En chauffant l'ecgonine pendant onze heures à 240-260° avec

10 fois son poids d'acide chlorhydrique très concentré (à 35 0/0 HCl), et en soumettant à la distillation le produit de la réaction, on voit passer une petite quantité d'un liquide huileux, dont l'odeur rappelle l'éther de pétrole. Le résidu de cette distillation renferme les chlorhydrates de deux bases, qu'on peut séparer au moyen de l'éther, et dont l'étude n'est pas encore achevée.

Enfin, en distillant dans un courant d'hydrogène un mélange d'ecgonine et de 15 parties de poudre de zinc, les auteurs ont recueilli de l'ammoniaque et un liquide brunâtre, plus léger que l'eau, très soluble dans l'éther, et présentant l'odeur de la quinquina; ce composé paraît être azoté, mais il ne présente pas de propriétés basiques.

AD. F.

Contribution à l'étude de la brucine; A. HANSEN (*D. ch. G.*, t. 39, p. 451). — L'auteur a étudié l'action du brome et des agents d'oxydation et de réduction sur la cacothéline, dérivé nitré de la brucine.

Oxydation. — En employant l'acide chromique et l'acide sulfurique, on obtient un produit $C^{16}H^{18}Az^3O^4$, identique à celui qui se forme en oxydant de la même façon la brucine et la strychnine.

Réduction. — L'étain et l'acide chlorhydrique étendu donnent une base fondant à 231-232°. L'analyse de ce produit montre que ce n'est pas un dérivé diamidé, mais un produit mono-amidé; le second groupe AzO^2 est éliminé au moment de la réduction. L'analyse lui donne la formule $C^{31}H^{33}Az^3O^3$. On peut donc attribuer à la cacothéline la formule $C^{31}H^{33}Az^4O^5$.

Action du brome. — La cacothéline, en suspension dans l'eau acidulée, est traitée à chaud par de l'eau de brome. Le produit nitré se dissout peu à peu avec formation de bromopicrine et d'un acide monobasique de formule $C^{16}H^{14}Az^2O^7$. Il a les caractères d'un acide pyridique. L'étude approfondie des dérivés méthylés de cet acide et de leurs réactions, conduit l'auteur aux conclusions suivantes :

- 1° La cacothéline a la formule $C^{31}H^{33}Az^4O^7$;
 - 2° La brucine renferme un groupement dioxyméthylphénylpyridique, et par suite la strychnine un groupement phénylpyridique ;
 - 3° Tous les produits de dédoublement de la brucine, étudiés jusqu'à ce jour, proviennent de la transformation du reste dioxyméthylbenzénique. Ils fournissent par oxydation le corps $C^{16}H^{14}Az^3O^4$. En raison de la stabilité de la brucine, on peut admettre, par analogie, que les atomes constituent dans ce corps une chaîne fermée.
- Il en est de même de la strychnine.

z.

Sur les alcaloïdes des berbéridées (I); E. SCHMIDT
 [Archiv. d. Pharm. (3), t. 25, p. 141-181]. — *Berbérine*. — Le mode le plus facile de préparation de la berbérine consiste à traiter par l'acide sulfurique dilué les extraits d'*hydrastis canadensis* ou de *berberis aquifolium*, que l'on trouve dans le commerce. Ces mélanges laissent déposer, au bout de quarante-huit heures, du sulfate de berbérine qu'on purifie aisément en le dissolvant dans l'eau bouillante ou dans l'alcool faible, et en le précipitant de nouveau par addition d'acide sulfurique dilué.

Les eaux-mères obtenues au moyen de l'extrait d'*hydrastis* fournissent, lorsqu'on les sursature par l'ammoniaque, un dépôt résineux, d'un jaune brun, d'où l'on extrait facilement de beaux cristaux d'*hydrastine* au moyen de l'éther acétique. Les eaux-mères obtenues au moyen du *berberis aquifolium* renferment à l'état de sulfate une nouvelle base ayant pour formule $C^{14}H^{19}AzO^4$, et qui fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

Berbérine-chloroforme $C^{20}H^{17}AzO^4 \cdot CHCl^3$. — Une solution de sulfate ou de chlorhydrate de berbérine est additionnée d'un excès de soude, en quantité insuffisante pour précipiter la base; la liqueur brune ainsi obtenue est épuisée par le chloroforme, et ce liquide abandonné à l'évaporation. Le résidu de l'évaporation est lavé à l'alcool froid, puis redissous dans le chloroforme, et cette dernière solution est enfin mélangée à chaud avec son volume d'alcool. La combinaison de berbérine et de chloroforme se dépose bientôt en beaux cristaux brillants, presque incolores, à peine solubles dans l'eau, l'alcool et les acides dilués. Ce composé jaunit lentement à la lumière. Il ne perd pas de poids à 100° , brunit à 170° et se décompose à 179° .

L'acide chlorhydrique concentré le dissout à chaud avec formation d'oxychlorure de carbone, de chlorhydrate de berbérine et d'une matière floconneuse noire. L'acide sulfurique concentré le dissout en un liquide jaune, avec dégagement d'oxychlorure de carbone. L'acide nitrique le dissout et la solution laisse bientôt déposer une huile rouge de sang.

Hydro-hexasulfure de berbérine $(C^{20}H^{17}AzO^4)^2H^2S^6$. — Une solution alcoolique tiède de chlorhydrate ou de sulfate de berbérine, traitée par le sulfure jaune d'ammonium, laisse bientôt déposer en abondance des aiguilles jaunes et brillantes, répondant à la formule ci-dessus. Abandonné à l'air, ce composé brunit en répandant l'odeur des polysulfures d'hydrogène, et se convertit finalement en une masse jaune, constituée par un mélange de

soufre et de sulfate de berbérine. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, qui le décomposent à l'ébullition.

Sels de berbérine. — Le *nitrate* $C^{20}H^{17}AzO^4.AzO^3H$ forme des aiguilles brillantes, d'un jaune d'or, qui se décomposent à 155° .

Le *sulfate* $C^{20}H^{17}AzO^4.SO^4H^2$ cristallise en fines aiguilles jaunes et brillantes.

Le *chlorhydrate* $C^{20}H^{17}AzO^4.HCl + 4H^2O$ se présente en aiguilles orangées, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation.

Le *chloraurate* $C^{20}H^{17}AzO^4.HCl.AuCl^3$ est en petites aiguilles brunes; le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{17}AzO^4.HCl)^2PtCl^4$, en petites aiguilles jaunes; ces deux sels sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Hydroberbérine $C^{20}H^{21}AzO^4$. — L'auteur prépare ce composé en suivant, à peu de chose près, la marche décrite par Hlasiwetz et Gilm (voy. *Dict. de Wurtz*). On chauffe au bain-marie, 3 parties de berbérine, 100 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique, 20 parties d'acide acétique et un grand excès de zinc granulé. Au bout de trois à quatre heures, le liquide, d'abord brun et mousseux, est passé au jaune vineux; on filtre rapidement et on traite par un grand excès d'ammoniaque: l'hydroberbérine se dépose sous la forme d'un précipité blanc grisâtre, tandis que l'hydrate de zinc reste dissous à la faveur de l'excès d'ammoniaque. Il n'y a plus qu'à laver le précipité à l'ammoniaque et à le faire cristalliser dans l'alcool bouillant pour obtenir l'hydroberbérine en petites aiguilles blanches, fusibles à 167° , et présentant toutes les propriétés indiquées par Hlasiwetz et Gilm.

Oxydation de la berbérine. — On sait qu'en oxydant la berbérine par l'acide nitrique, Weidel l'a convertie en acide herbéronique. Tout autre est le résultat si l'on opère l'oxydation au moyen du permanganate de potassium employé en excès, en solution alcaline et à la température du bain-marie. Le produit de la réaction, filtré et saturé par l'acide sulfurique, est épuisé par l'éther. Ce liquide abandonne par évaporation des cristaux d'*acide hémipinique* et des eaux-mères sirupeuses brunes, d'où l'eau précipite une poudre amorphe: cette dernière substance, dissoute dans l'eau bouillante, donne, par l'acétate de plomb, un précipité d'où l'on peut extraire, par l'acide sulfhydrique, des cristaux azotés, fusibles à $218-220^\circ$, et qui paraissent identiques avec l'*acide nicotianique*; cette identité n'a pu être établie avec certitude, faute de matière.

Acide shikimique; J.-F. EISENMANN (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 5, p. 299): — L'étude des principes contenus dans les fruits de l'*Illium religiosum* (shikimi-noki en japonais) avait amené l'auteur à isoler plusieurs produits, entre autres, le shikimol, identique au safrol (t. 44, p. 459). Il avait mentionné également la présence d'un acide, l'*acide shikimique* $C^7H^{10}O^5$. Cet acide se trouve en quantité considérable dans les fruits de l'*Illium anisatum*, plante qui fournit la badiane officinale, laquelle renferme également une forte proportion de ce corps.

Cet acide, insoluble dans l'éther anhydre, peu soluble dans l'alcool absolu, se dissout assez bien dans l'alcool à 90° 0/0; il est très soluble dans l'eau. Sa densité est d'environ 1,53. Il fond à 184°. Par distillation sèche, il donne de l'acide carbonique, de l'acide protocatéchique et du phénol. Il est à remarquer que l'acide protocatéchique existe dans le fruit de l'*Illium*.

L'analyse de l'acide shikimique amène à le considérer comme ayant pour composition $C^6H^4(H^2)(OH)^2CO^2H$. Ce serait donc un tétrahydraté d'un acide trioxybenzoïque. Il est isomère de la quinine, l'anthydraté de l'acide quinique, mais ne lui est pas identique. Il a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -179^\circ,8$. Il s'éthérifie très difficilement. Ses sels, sauf le sel d'ammonium, cristallisent mal.

P. A.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Action du peroxyde d'hydrogène sur l'albumine; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 263). — L'albumine d'œuf résiste à l'action du peroxyde d'hydrogène en solution alcaline ou en solution neutre; en solution acide (par l'acide lactique et en présence du chlorure de sodium), elle se transforme, au contraire, en substance insoluble. Ce phénomène dépend de la concentration et surtout de la température : à 18-23°, la transformation est lente et dure plusieurs jours ; à 37-40°, elle est très rapide. Les meilleures conditions opératoires sont les suivantes :

L'albumine d'œuf non filtrée est étendue de son volume d'eau oxygénée; on agite le mélange et on y ajoute, pour 100 centimètres cubes d'albumine, 1-2 centimètres cubes d'acide lactique du commerce et 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure de sodium à 5 0/0. On abandonne ensuite à la température indiquée. La so-

lution se trouble rapidement, et au bout de douze heures elle est prise en une masse caséuse.

Le précipité, lavé à l'eau, retient opiniâtrément de l'eau oxygénée et de l'acide lactique; il perd au contraire son chlore. Il est insoluble dans l'eau et dans les solutions salines, soluble dans l'alcool bouillant, dans le carbonate de sodium, dans les acides concentrés et froids, dans les acides dilués et chauds (70-80°), très soluble dans les alcalis caustiques et dans l'ammoniaque. La solution sodique, neutralisée par l'acide acétique, noircit les solutions alcalines de plomb. Abandonnée avec un acide ou avec du carbonate de sodium, la matière dont il s'agit se transforme rapidement en peptone.

Les eaux-mères d'où l'on a séparé la matière précédente présentent une coloration verdâtre, analogue à celle du petit lait. Elles laissent par évaporation un sirop acide, qui renferme encore du peroxyde d'hydrogène, et d'où l'alcool précipite une substance paraissant appartenir au groupe des peptones.

Le sérum du sang se comporte vis-à-vis de l'eau oxygénée comme l'albumine d'œuf.

AD. F.

Recherches sur la présence de l'albumine dans les membranes des cellules végétales; remarques sur la recherche microchimique des substances albuminoïdes; F. KRASSER (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 673-697).

— L'auteur a passé en revue la plupart des réactions des matières albuminoïdes, au point de vue de leur emploi sous le microscope, afin de fournir aux botanistes un moyen d'établir avec certitude l'existence ou la non-existence des substances albuminoïdes dans les membranes des cellules végétales. Il signale à propos de chaque réaction les inconvénients de son emploi.

Réaction de l'acide xanthoprotéique. — On sait que l'acide xanthoprotéique est cette matière orangée, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, qui prend naissance par l'action de l'acide nitriqué sur les substances albuminoïdes. La recherche des albuminoïdes peut se faire au microscope, au moyen de cette réaction, qui présente cependant certains inconvénients, entre autres celui de manquer de sensibilité, même lorsqu'on renforce la coloration par immersion dans l'ammoniaque après le traitement à l'acide. De plus, il faut se souvenir que les albuminoïdes ne sont pas les seules substances susceptibles de se colorer en jaune par l'acide nitrique; certaines résines, certains alcaloïdes jouissent de la même propriété, et la tyrosine la possède au plus haut degré.

Réaction de l'acide chlorhydrique. — Les matières albuminoïdes, traitées à une douce chaleur par l'acide chlorhydrique concentré, donnent, en général, une solution plus ou moins violette. Mais cette réaction est loin d'être sans exception : la mucédine de l'orge donne une solution rouge foncé ; la fibrine du maïs, une solution brunâtre ; la farine d'avoine, une solution incolore ; la légumine de vesce, une solution brune ; la gliadine, une solution bleuâtre tirant sur le brun. D'autre part, le scatol fournit une solution violette, comme la plupart des albuminoïdes d'origine animale. Il est une autre raison qui rend cette réaction inapplicable aux recherches microscopiques : bien que fortement colorées, les solutions chlorhydriques des albuminoïdes paraissent incolores au microscope.

Réaction de Raspail. — Cette réaction consiste à dissoudre du sucre dans l'acide sulfurique concentré et à immerger dans cette solution la coupe à examiner : les albuminoïdes, certaines graisses et certaines huiles se colorent en rouge pourpre. Cette réaction présente quelques exceptions : la vitelline de courge se colore en lilas ; l'albumine de maïs, la fibrine de maïs, la légumine de vesce en rouge violacé. Par contre, la tyrosine, le phénol, l' α -naphтол, le thymol, la vanilline présentent la réaction de Raspail. Enfin, l'acide sulfurique seul colore en rouge certaines substances, et entre autres, la salicine, la coniférine, la narcotine, la vératrine.

Réactif de Millon. — Les substances suivantes donnent avec le réactif de Millon la réaction des matières albuminoïdes : gomme arabique, tyrosine, acide hydroparacoumarique, acide salicylique, acide oxyphénylacétique, acide oxyphénylglycolique, phénol, crésol, thymol, aldéhyde salicylique, vanilline, naphтол.

Solution alcaline de sulfate de cuivre. — On sait que ce réactif donne une coloration bleue avec les albuminoïdes, et pourpre avec les peptones. La plupart des albuminoïdes d'origine végétale donnent des nuances intermédiaires : ainsi la caséine et la fibrine de froment et de seigle donnent un bleu violacé ; la légumine d'avoine, un bleu-violet foncé ; la légumine de pois, un rouge violacé ; la gliadine de froment, un violet foncé ; la gliadine d'avoine, un violet ; l'albumine de maïs et la vitelline de courge, un violet intense ; la fibrine de maïs, un violet faible ; la légumine de vesce, un violet azuré.

Solution sulfurique d'acide molybdique. — Ce réactif, qui colore en un bleu intense la plupart des albuminoïdes, fournit la même réaction avec la glycérine, la tyrosine, la mannite, la gomme, le sucre de canne, le phénol, l'amidon, le sucre interverti, la granu-

lose, la phloroglucine, le thymol, la vanilline, la coniférine, l'ouate. Il colore l' α -naphтол en vert.

Nouveau réactif. — Une solution aqueuse d'alloxane colore en rouge pourpre, au bout de quelques minutes, les matières albuminoïdes employées à l'état solide, ainsi que la tyrosine, l'acide aspartique et l'asparagine. Il faut observer, dans son emploi, que l'alloxane seule, abandonnée au contact de l'air, se colore lentement en rouge, surtout en présence d'ammoniaque, et, par conséquent, se mettre en garde contre cette cause d'erreur. AD. F.

Sur les acides de la bile humaine ; C. SCHOTTEN (*Zeitsch. physiol. Chem.*, 1887, p. 268). — L'acide cholique ou cholalique $C^{24}H^{40}O^5$, que l'on peut extraire de la bile humaine par le dédoublement des acides glycocholique ou taurocholique, renferme toujours une certaine quantité d'un autre acide, ayant pour formule $C^{23}H^{40}O^4$, l'acide fellique. Ce dernier est assez difficile à isoler, car ses sels de baryum et de magnésium cristallisent avec les cholates correspondants ; mais, comme ils sont encore moins solubles dans l'eau que ces derniers, on peut les isoler au moyen de nombreuses cristallisations fractionnées.

Le *fellate de baryum* $(C^{23}H^{39}O^4)^2Ba + 4H^2O$ est soluble dans l'alcool dilué : si l'on ajoute de l'eau à sa solution alcoolique jusqu'à trouble persistant, il se dépose en longues aiguilles groupées en étoiles, répondant à la formule ci-dessus. Il se dissout dans 700-800 parties d'eau à la température ordinaire, et dans la même quantité d'eau bouillante ; sa solubilité paraît d'autant moindre qu'il a été soumis à un plus grand nombre de cristallisations.

Le *fellate de magnésium* $(C^{23}H^{39}O^4)^2Mg + 2,5H^2O$ est à peu près insoluble dans l'eau ; on le fait cristalliser par le même procédé que le sel précédent : il se présente en aiguilles blanches et soyeuses, paraissant appartenir au système du prisme rectangulaire.

L'acide fellique lui-même, préparé par la décomposition de l'un ou de l'autre des deux sels précédents au moyen de l'acide chlorhydrique en présence d'alcool, peut être obtenu à l'état amorphe ou à l'état cristallisé. L'évaporation ou la précipitation par l'eau de sa solution alcoolique le fournit en flocons blancs, amorphes. L'évaporation d'une solution alcoolique, additionnée d'un peu d'éther ou de benzine, le fournit en petites lamelles rectangulaires, devenant électriques par le frottement. Sa saveur est amère. Il présente le pouvoir rotatoire dextrogyre. A l'état amorphe, il fond à 120° ; il semble fondre plus haut lorsqu'il est cristallisé ; il se décompose par la chaleur en donnant des vapeurs à odeur de térébenthine.

L'acide fellique présente la réaction de Pettenkofer, mais d'une façon autre que l'acide cholique : tandis que ce dernier donne par le sucre et l'acide sulfurique une coloration rouge, qui persiste après addition d'eau, l'acide fellique fournit dans les mêmes conditions une coloration plus bleuâtre, et qui disparaît par addition d'eau.

AD. F.

Sur le sort de quelques combinaisons chlorées dans l'organisme; A. KAST (*Zeitsch. physiol. Chem.*, 1887, p. 277). — L'auteur s'est proposé d'étudier l'influence que peut avoir l'absorption de certaines substances organiques chlorées sur la quantité de chlorure de sodium qui est éliminée par les urines. Les expériences ont porté sur des chiens, soumis à un régime constant, et dont on analysait soigneusement les urines tous les jours, avant, pendant et après chaque expérience. On est arrivé aux résultats suivants :

Le chloroforme, absorbé par les voies digestives en nature, ou par les voies respiratoires en inhalations, détermine, le lendemain de l'expérience, une augmentation du chlorure de sodium, qui peut quadrupler sous cette influence. L'acide trichloracétique agit d'une façon analogue; il paraît en être de même du chlorure de méthylène. Au contraire, le chloral, le tétrachlorure de carbone et le dichloracétate d'éthyle paraissent sans aucune action. AB. F.

Transformations des trois aldéhydes nitrobenzoïques isomériques dans l'organisme; N. SIEBER et A. SMIRNOW (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 88). — Un chien du poids de 22 kilogrammes, a été soumis successivement à l'ingestion des 3 aldéhydes nitrobenzoïques, à la dose de 2 à 3 grammes par jour, pendant une période de huit jours, alternant avec une période de repos d'égale durée : ce chien, qui recevait, chaque jour, 500 grammes de viande et 1 kilogramme de pain, maigrissait et dépérissait à la fin de chacune des périodes d'expériences, pour se rétablir pendant le repos.

L'urine de chaque période d'expérience a été recueillie, concentrée, filtrée, évaporée à consistance sirupeuse et traitée par l'alcool; la solution alcoolique, filtrée et évaporée, fournit par l'addition d'acide chlorhydrique un dépôt cristallin, dont la composition varie avec l'aldéhyde employée. L'aldéhyde paranitrobenzoïque donne 80 0/0 de son poids de *paranitrohippurate d'urée*; l'aldéhyde méta passe à l'état d'acide *métanitrohippurique* libre; enfin, l'aldéhyde ortho s'élimine (80 0/0) à l'état d'acide orthonitrobenzoïque.

AD. F.

Contribution à l'analyse des substances azotées de l'organisme; A. HIRSCHLER (*Zeitch. physiol. Chem.*, 1887, p. 25-41). — L'emploi de l'acide phosphotungstique permet de classer en deux groupes les substances azotées de l'organisme : ce réactif précipite en effet l'albumine, les peptones, la gélatine et les matières collagènes, enfin les bases riches en azote telles que la xanthine, la guanine, l'hypoxanthine, l'adénine, la créatinine; il ne précipite pas la leucine, l'acide aspartique, le glycocole, l'urée, la créatine. En outre, la présence de l'acide phosphotungstique dans un liquide n'empêche nullement d'y effectuer directement le dosage total de l'azote qu'il renferme, en employant la méthode de Kjildahl. L'acide phosphotungstique convient donc particulièrement à la séparation et au dosage des peptones, en présence de leucine, d'acide aspartique, de glycocole, puisqu'il permet de précipiter *en totalité* les peptones, sans que le précipité entraîne *aucune trace* des substances mentionnées plus haut. Il suffit donc, pour avoir une idée à peu près exacte de la composition d'un liquide donné (au point de vue de la nature des substances azotées qu'il renferme), d'y doser l'azote total par la méthode de Kjildahl, puis de précipiter les matières azotées précipitables par l'acide phosphotungstique, et d'effectuer un nouveau dosage d'azote dans le liquide filtré.

L'auteur a appliqué la méthode précédente au problème si controversé de la formation des acides amidés dans la digestion gastrique. On sait que Hoppe-Seyler admet que l'action prolongée du suc gastrique sur les albuminoïdes fournit à la longue de la leucine, de la tyrosine, etc.; Kühne, au contraire, combat cette manière de voir et admet qu'il ne se produit que des peptones, sans trace d'acides amidés.

L'auteur a expérimenté sur la propeptone et sur la syntonine, qu'il a mises en digestion avec l'extrait chlorhydrique d'une muqueuse gastrique de porc; il opérât le dosage de l'azote non précipitable par l'acide phosphotungstique, dès le commencement de l'expérience, puis à intervalles réguliers sur des prises d'essai. Il a trouvé constamment que l'azote non précipitable va en augmentant régulièrement avec la durée de l'expérience: il y a donc là une confirmation de l'opinion de Hoppe-Seyler mentionnée plus haut.

Si l'on compare, en appliquant la même méthode d'analyse, la rapidité de la fermentation gastrique et celle de la fermentation pancréatique, on trouve que la quantité de l'azote non précipitable par l'acide phosphotungstique augmente beaucoup plus rapide-

ment dans cette dernière (37,8 0/0 au lieu de 18,8 0/0 au bout de la 26^e heure).

L'auteur a également appliqué sa méthode à l'examen d'un certain nombre de peptones commerciales : la plupart des échantillons lui ont fourni des chiffres assez voisins ; les peptones renferment de 8 à 12 0/0 d'azote : sur 100 parties d'azote, 9 à 13 ne sont pas précipitables par l'acide phosphotungstique.

Enfin, l'auteur a abordé l'étude des variations de composition du foie, dans le cas d'empoisonnement par le phosphore. En examinant comparativement un foie de chien normal, et le foie d'un chien qui avait absorbé pendant 5 jours consécutifs 0^{re},05 de phosphore avec ses aliments, il a trouvé sensiblement les mêmes chiffres au point de vue de l'azote total et de l'azote non précipitable par l'acide phosphotungstique ; d'où cette conclusion, que dans certains cas d'empoisonnement par le phosphore, la formation des acides amidés dans le foie peut être nulle ou insignifiante. AD. F.

Action chimique du bacterium aceti; BROWN (*Chem. Soc.*, t. 49, p. 172). — L'auteur décrit le mode opératoire qu'il a employé, afin d'obtenir des cultures pures de cette bactérie, et étudie les produits résultant de son action sur différents corps.

En agissant sur l'alcool éthylique, le bacterium aceti produit, comme on le sait, de l'acide acétique. Une solution d'eau de levûre contenant 3 0/0 d'alcool propylique normal a fourni de l'acide propionique.

Action sur l'alcool méthylique. — De l'eau de levûre contenant 1 0/0 de cet alcool a étéensemencée, et la fermentation abandonnée pendant trois semaines. Au bout de ce temps, la solution possédait une réaction fortement alcaline ; la distillation ne fournit que de l'ammoniaque et de l'alcool méthylique. Le résidu, acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique et distillé, ne laissa dégager qu'une petite quantité d'acides volatils réduisant facilement le nitrate d'argent.

En agissant sur l'eau de levûre pure, le ferment produit de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, et probablement de l'acide formique et de l'acide butyrique. Les expériences faites sur l'alcool isobutylique et sur l'alcool amylique de fermentation n'ont pas donné de résultat.

Bacterium aceti et hydrates de carbone. — Trois litres d'une solution renfermant 2 0/0 de dextrose, dissous dans le liquide minéral de Pasteur, et 10 grammes de carbonate de chaux furent stérilisés etensemencés. Au bout de quarante jours, le carbonate de

chaux ayant disparu, le liquide fut examiné. On ne trouva ni alcool éthylique ni acides volatils. Après traitement convenable, on isola un sel cristallin, qui fut reconnu être du gluconate de calcium.

Action sur la mannite. — Dans cette action on obtient du *lévulose* comme produit principal, et il ne se forme pas d'acides pendant la fermentation.

Le *bacterium aceti* n'agirait donc pas sur le lévulose; c'est ce que l'expérience directe a démontré. J. S.

Sur l'iodure d'amidon bleu, et sur l'acide iodo-cholique bleu; F. MYLIUS (*Zeitsch. physiol. Chem.*, 1887, p. 306-348; et *D. ch. G.*, t. 20, p. 683-695). — *Acide iodocholique.*

— Lorsqu'on triture un mélange d'acide cholique et d'iode, tous deux à l'état sec, on obtient une poudre grisâtre, soluble en brun dans l'alcool; l'addition d'eau à cette solution alcoolique en sépare de l'iode et de l'acide cholique inaltéré; mais, si au lieu d'eau on emploie une solution aqueuse d'iodure de potassium, on voit se déposer un magma de fines aiguilles, d'un bleu indigo par transmission, d'un jaune d'or par réflexion. Purifié par des lavages à l'eau, ce composé forme une poudre bronzée, qui donne avec un excès d'eau une liqueur d'un bleu indigo.

Chauffée, cette liqueur bleue, qui n'est pas une dissolution, mais une sorte d'émulsion, passe au jaune en se dissociant : si l'on prolonge l'ébullition, l'iode est chassé et l'on obtient un dépôt d'acide cholique; si l'iode n'a été chassé qu'incomplètement, il se dépose par refroidissement des aiguilles brunes, qui, au contact d'une solution d'iodure de potassium, régénèrent le corps bleu primitif.

Traitée à froid par un grand excès d'eau, la liqueur bleue se décolore; ici encore, ce phénomène est dû à la dissociation du composé : il y a en effet mise en liberté d'iode, facile à déceler au moyen de l'empois d'amidon.

Traitée par l'acide sulfureux, la liqueur bleue donne un dépôt d'acide cholique, avec formation d'acide iodhydrique.

Traitée par la soude, elle se décolore : l'addition d'acide chlorhydrique dilué régénère le corps bleu primitif. Le mécanisme de cette réaction est le suivant : la soude donne un mélange de cholate d'iodure et d'iodate de sodium; l'addition d'acide chlorhydrique régénère de l'iode, qui, au contact simultané de l'acide cholique régénéré et de l'iodure de sodium en excès, redonne le composé primitif.

Au contact d'une solution de nitrate d'argent, le composé bleu se

décolore et donne un précipité renfermant de l'iodure et du cholate d'argent.

Séché dans le vide, le produit bleu se présente sous la forme d'une poudre bronzée cristalline, soluble en jaune dans l'éther alcoolique : l'évaporation de cette solution laisse un résidu jaune, amorphe, qui, humecté d'un peu d'eau, redonne les cristaux bleus primitifs.

L'analyse de ce composé conduit à la formule



la quantité d'eau n'a pu être déterminée avec certitude, mais elle est très faible.

La formule précédente fait envisager le composé bleu décrit plus haut comme le *sel de potassium* d'un acide complexe : cet acide peut être obtenu par un procédé absolument identique, à cette seule différence près qu'on substitue l'acide iodhydrique à l'iodure de potassium. Il présente absolument le même aspect et les mêmes réactions que son sel de potassium, et donne à l'analyse des chiffres conduisant à la formule $(C^{22}H^{40}O^5I)^4HI$.

Le *sel de baryum* $(C^{22}H^{40}O^5I)^4BaI$ se prépare également par le même procédé, avec substitution de l'iodure de baryum à l'iodure de potassium : il se présente en aiguilles bleues métalliques.

On a encore préparé par la même méthode, mais sans les analyser, les *sels de zinc* et de *cadmium* qui sont semblables au sel de baryum.

La formation de l'acide iodocholique ou de ses sels est une réaction caractéristique, mais peu sensible; elle ne réussit qu'avec l'acide cristallisé et pur; elle permet par compensation de le distinguer d'avec les autres acides biliaires, ainsi que d'avec ses propres dérivés par oxydation ou par réduction; les acides chélique, désoxycholique, déhydrocholique, bilianique et hyochoholique ne fournissent aucune combinaison bleue analogue à l'acide iodocholique.

Iodure d'amidon. — L'acide iodocholique se rapproche de l'iodure d'amidon par certaines propriétés : ces deux substances se produisent par addition d'iode; toutes deux sont colorées en bleu, et la coloration bleue exige pour se produire la présence d'une certaine quantité d'eau; toutes deux sont décolorées par les réducteurs avec formation d'acide iodhydrique; toutes deux sont décolorées et dissoutes par les alcalis; toutes deux sont décolorées par le nitrate d'argent; toutes deux enfin se dissocient par l'eau sans l'influence de la chaleur, de la dilution et du temps.

Cette analogie de propriétés a conduit l'auteur à supposer que le mélange mal défini, connu sous le nom d'iodure d'amidon, doit sa coloration à une espèce chimique bien définie, dont la constitution pourrait être analogue à celle de l'acide iodocholique ; et il s'est efforcé d'obtenir cette espèce chimique à l'état de pureté.

A cet effet, l'empois d'amidon filtré est additionné d'iodure de potassium ioduré ; la liqueur bleue ainsi obtenue est filtrée de nouveau ; elle renferme en solution de l'iodure d'amidon : l'addition d'acide sulfurique dilué détermine la précipitation de ce composé sous la forme de flocons bleus, que l'on peut rassembler sur un filtre et purifier par des lavages à l'eau.

L'iodure d'amidon est une matière bleue, amorphe, peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'eau chargée d'acide sulfurique ; par dessiccation dans le vide, il passe au rouge brun, par perte d'eau, et reprend sa coloration bleue au contact de ce liquide. Il se dissout sans coloration dans la soude, et peut être reprécipité de cette solution par les acides.

L'acide sulfureux le décolore avec dépôt d'amidon et formation d'acide iodhydrique ; c'est même là un excellent moyen de purifier l'amidon du commerce, qui renferme le plus souvent de la cholestérine, des cendres, du sucre, de la dextrine, etc. L'amidon seul donne avec l'iode une combinaison bleue insoluble. Enfin, traité par un grand excès d'eau, l'iodure d'amidon se dissocie et fournit une solution incolore, qui, traitée par l'eau iodée, régénère le composé bleu.

L'iodure d'amidon renferme de l'acide iodhydrique ; en effet, si l'on essaie de le préparer au moyen de l'amidon et d'eau iodée bien exempte d'acide iodhydrique, on n'obtient pas de coloration bleue, mais bien une coloration d'un brun foncé, que l'on fait immédiatement passer au bleu par l'addition d'une trace d'iodure de potassium ou d'acide iodhydrique.

D'autre part, si l'on opère au moyen d'une solution d'iode ordinaire, c'est-à-dire renfermant un peu d'acide iodhydrique, mais en faisant intervenir un oxydant tel que l'eau de chlore ou l'acide iodique (de façon à détruire l'acide iodhydrique), on n'obtient pas non plus de coloration bleue ; mais il suffit dans ce dernier cas de traiter le produit par un réducteur, tel que l'hydrogène sulfuré ou l'acide sulfureux (qui régénère de l'acide iodhydrique) pour obtenir immédiatement la coloration bleue.

L'analyse de l'iodure d'amidon doit donc comprendre le dosage de l'iode et de l'acide iodhydrique, ou, ce qui revient au même, de l'iode actif et de l'iode inactif : la faible solubilité de l'iodure d'ami-

don est un obstacle presque insurmontable. On peut néanmoins arriver, par une voie détournée à déterminer le rapport de l'iode actif et de l'iode inactif. Une solution aqueuse d'iode et d'acide iodhydrique est analysée, et l'on y détermine le rapport de l'iode actif à l'iode inactif : on le traite alors par de l'empois d'amidon : il se sépare de l'iodure d'amidon. On n'a plus qu'à prendre de nouveau dans le liquide filtré le rapport de l'iode actif à l'iode inactif pour en déduire le rapport de l'iode actif à l'iode inactif fixés par l'amidon. L'analyse ainsi conduite permet d'attribuer à l'iodure d'amidon la formule $[(C^6H^{10}O^5)^n] \cdot HI$.

On peut d'autre part déterminer le rapport de l'iode total à l'amidon : il suffit pour cela de traiter par l'acide sulfureux une quantité pesée d'iodure d'amidon, et de recueillir au bout de quelques heures l'amidon régénéré de sa combinaison. On arrive ainsi à la formule $(C^{24}H^{40}O^{20}) \cdot HI$.

La connaissance de la composition de l'iodure d'amidon, qui renferme en réalité de l'acide iodhydrique au nombre de ses éléments constituants, doit-elle inspirer des craintes relativement à l'exactitude des dosages par liqueurs titrées où l'on emploie l'iodure d'amidon comme indicateur ?

En aucune façon, car partout où l'on utilise la formation de ce corps, se rencontrent à la fois l'iode et l'acide iodhydrique nécessaires à sa production.

Quelle est maintenant la sensibilité de la réaction qui donne naissance à l'iodure d'amidon, au point de vue de la recherche de l'acide iodhydrique ? Une solution d'acide iodhydrique au $\frac{1}{1000}$ donne avec l'iode et l'amidon une coloration bleue tellement intense, que la liqueur n'est plus translucide ; l'acide au $\frac{1}{1000000}$ donne encore une coloration extrêmement intense. Lorsqu'on utilise cette réaction pour la reconnaissance de l'acide iodhydrique, il faut se tenir en garde contre ce fait que certaines substances organiques facilement oxydables provoquent une coloration bleue dans une solution janne renfermant seulement de l'iode et de l'amidon ; parmi ces matières, il faut citer l'aniline, la phénylhydrazine, la toluyldiamine, le mercaptan, l'amidothiophénol, l'hydroquinone, l'hydrojuglon, etc.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 137. — Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium, synthèses dans la série grasse; par M. Alp. COMBES.

Dans plusieurs communications faites à la Société chimique, j'ai annoncé brièvement quelques propriétés nouvelles du chlorure d'aluminium, permettant d'appliquer ce composé à des synthèses dans la série grasse, aussi facilement que dans la série aromatique. Le travail que je poursuis est actuellement assez avancé pour me permettre de rassembler dans ce mémoire quelques faits intéressants. La réaction dont je vais parler est générale et s'applique à toute la série des chlorures d'acides gras, mais je ne m'occuperai pour le moment que du chlorure d'acétyle.

Quand on projette dans ce composé, maintenu au bain-marie, à la température de 40-50°, du chlorure d'aluminium anhydre, on constate qu'il se produit une vive réaction et qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La réaction s'apaise bientôt, mais reprend dès qu'on ajoute une nouvelle portion de chlorure d'aluminium, peu à peu la masse s'épaissit et on ne peut arriver à faire réagir tout le chlorure d'acétyle. Pour faciliter la réaction, et arriver à isoler la matière solide qui prend naissance, j'ai dilué le chlorure d'acétyle mis en expérience dans un excès de chloroforme, que, dans les conditions de l'expérience, le chlorure d'aluminium n'attaque pas. On ajoute alors petit à petit le chlorure d'aluminium, par un tube large, dans le ballon qui contient le mélange, et cela jusqu'à ce que la réaction soit complètement terminée.

On voit, dans ces conditions, se déposer sur les parois du ballon de petites paillettes transparentes à structure cristalline, qui, l'opération terminée, remplissent le fond du ballon. L'acide chlorhydrique dégagé pendant la réaction a été recueilli et pesé.

Cette disposition permet de déterminer exactement quelles sont les proportions relatives des deux chlorures qui entrent en réaction, un grand nombre d'expériences ont été faites pour cela; je citerai seulement celle-ci : 158 grammes de chlorure d'acétyle

dilués dans 522 grammes de chloroforme ont été additionnés de 91 grammes de chlorure d'aluminium, et il s'est dégagé 61 grammes d'acide chlorhydrique, ce qui correspond à 1 molécule de chlorure d'aluminium, 6 molécules de chlorure d'acétyle et dégagement de 4 molécules d'acide chlorhydrique. Le chloroforme n'intervient pas dans la réaction, car après décantation de l'excès de ce dissolvant, on a fait passer un courant d'acide carbonique sec sur le résidu solide encore imprégné de chloroforme, et chauffé à 80-90° jusqu'à ce qu'il n'y eut plus perte de poids, la quantité de chloroforme ainsi retrouvée a été 518 grammes sur 522 employés; on peut donc affirmer qu'il n'entre pas en réaction. — La matière solide qui reste dans le ballon, est blanche, formée de petites lamelles transparentes sans forme géométrique facilement déterminable, mais agissant sur la lumière polarisée. Elle est d'une extrême altérabilité à l'air humide et s'effleurit presque immédiatement. L'eau la détruit avec violence en dégageant de l'acide chlorhydrique; chauffée, cette substance se décompose sans fondre vers 100°.

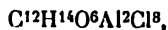
Un échantillon recueilli immédiatement après l'évaporation du chloroforme et soumis à l'analyse donne :

I. Matière employée.....	0,4077
Acide carbonique.....	0,3605
Eau.....	0,0749
II. Matière employée.....	0,4610
Chlorure d'argent.....	0,8987
III. Matière employée.....	0,3210
Chlorure d'argent.....	0,6212
IV. Matière employée.....	1,1684
Alumine.....	0,2283
V. Matière employée.....	1,3008
Alumine.....	0,2397

Soit en centièmes

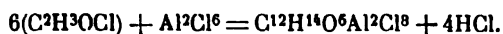
	I.	II.	III.	IV.	V.	pour	Calculé C ¹² H ¹⁴ O ⁶ Al ¹² Cl ⁸ .
C.....	24,11	"	"	"	"		24,28
H... ..	2,04	"	"	"	"		2,36
Cl.....	"	48,35	47,55	"	"		47,80
Al.....	"	"	"	10,27	9,84		9,29

chiffres qui s'accordent suffisamment avec la formule



ce qui montre bien que la réaction se passe entre 6 molécules du

chlorure organique et une seule de chlorure d'aluminium avec élimination de quatre molécules d'acide chlorhydrique ; l'équation suivante exprime donc la réaction :



On peut se faire une idée très nette de la constitution de ce composé d'apparence complexe si on tient compte de ce fait qu'il ne se dégage dans la réaction que quatre molécules d'acide chlorhydrique, et si on étudie attentivement l'action de l'eau. C'est par cette étude que je vais commencer.

Voici comment il convient d'opérer la destruction du composé organo-métallique par l'eau : on projette le corps solide par petites portions dans un excès d'eau, en ayant soin d'éviter une trop grande élévation de température. Il se dégage abondamment de l'acide chlorhydrique, et tout se dissout ; la solution est d'un joli rouge clair. Quand tout est dissous, on épuise la solution par le chloroforme ; deux ou trois épuisements suffisent, si l'on a eu soin de ne pas employer une trop grande quantité d'eau.

Le chloroforme distillé abandonne un liquide à odeur légèrement acétique, qu'on sèche sur le carbonate de potasse et qu'on rectifie dans un appareil à 10 boules Le Bel, Henninger. On obtient ainsi un liquide incolore bouillant à 136° (corrigé) sous la pression de 744 millimètres et dont la densité à 15° est 0,987. L'analyse donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,2555
Acide carbonique....	0,5600
Eau.....	0,1874
II. Matière employée.	0,1991
Acide carbonique.....	0,4173
Eau.....	0,1402

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé. pour C ³ H ³ O ³ .
C	59,76	59,94	60,00
H	8,14	8,21	8,00

La densité de vapeur prise par la méthode Meyer dans la vapeur de diéthylaniline (213°) lui assigne le poids moléculaire 100. En effet, on a trouvé

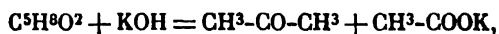
	I.	II.	Calculé. pour C ³ H ³ O ³ .
D.....	3,39	3,40	3,49

Le liquide bouillant à 136°, a donc pour formule C³H³O³.

Ce liquide est le seul corps organique qui prenne naissance dans la réaction de l'eau sur le composé organométallique, sa préparation est extrêmement facile et donne d'excellents rendements qui atteignent facilement 80 ou 90 0/0 du rendement théorique. La production d'un corps renfermant seulement cinq atomes de carbone, en soudant des radicaux acétyle, faisait pressentir qu'à un moment de la réaction il avait dû se dégager de l'acide carbonique. C'est pendant l'action de l'eau que ce départ se produit. Pour vérifier ce fait, j'ai placé 50 grammes du corps solide dans un ballon muni d'un tube de sûreté pour l'introduction de l'eau et d'un tube abducteur obligeant les gaz dégagés à passer dans une série de flacons laveurs contenant une solution de chlorure de baryum ammoniacal. Dès qu'on introduit de l'eau, il se produit un violent dégagement gazeux et un précipité abondant de carbonate de baryte. Ce dernier, recueilli, lavé et séché, pèse 31 grammes, ce qui correspond sensiblement à 2 molécules d'acide carbonique pour une du composé organométallique détruit. L'équation suivante exprime ce dédoublement :



Je vais maintenant établir la constitution de ce composé $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$: une seule réaction suffit pour l'établir nettement, après que j'ai eu vérifié qu'il n'y a aucun oxygène alcoolique ou acide; en effet, ni le trichlorure de phosphore, ni le chlorure d'acétyle ne réagissent sur lui, même après une ébullition prolongée. Mais si on traite le liquide par la potasse caustique, on voit immédiatement la masse s'échauffer fortement, et une matière solide blanche se précipiter. En chauffant légèrement, il distille un liquide qui, rectifié, bout à 56° ; c'est de l'acétone pure se combinant immédiatement au bisulfite de sodium. Le résidu solide est de l'acétate de potasse; ces deux corps se forment en quantité théorique et le dédoublement s'effectue comme l'indique l'équation suivante :



il en résulte immédiatement que le schéma suivant exprime la constitution du composé $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$.



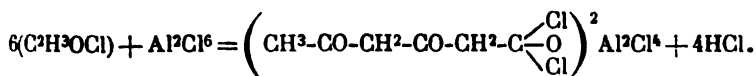
C'est une fonction nouvelle, doublement acétonique que j'ai nommée *acétylacétone*. La production de ce composé, avec perte d'acide carbonique, permet de le dériver d'un acide, l'acide acétyl-

acétylacétique instable à l'état de liberté, et dérivant de la soudure de 3 molécules de chlorure d'acétyle; l'acide



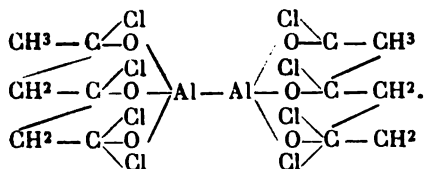
en perdant 1 molécule d'anhydride carbonique, donnerait l'acétyl-acétone. Cette hypothèse sera vérifiée ultérieurement. Nous pouvons maintenant nous faire une idée très nette de la constitution probable du composé organométallique dont nous sommes partis : deux hypothèses seulement sont, en effet, maintenant possibles.

1° Une molécule de chlorure d'acétyle s'unit à l'aluminium par l'intermédiaire de l'oxygène et le chlore déplacé se porte sur le carbone pour saturer l'atonicité devenue libre. Le composé ainsi obtenu, réagit sur une seconde molécule de chlorure d'acétyle, en perdant de l'acide chlorhydrique, puis sur une troisième. Le même phénomène se répétant sur trois autres molécules de chlorure d'acétyle, on a bien soudure des radicaux acétyles 3 à 3 et élimination de 4 molécules seulement d'acide chlorhydrique. Le schéma suivant exprime cette idée.



Les radicaux soudés au reste Al^2Cl^4 doivent bien en présence de l'eau se comporter comme des chlorures d'acide et engendrer l'acide $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO-CH}^2\text{-COOH}$ qui, en perdant CO^2 , donne le composé $\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^2$.

2° On peut encore supposer que les 6 molécules de chlorure d'acétyle qui entrent en réaction, sont toutes liées au chlorure d'aluminium par l'oxygène, et le chlore déplacé s'emparant de l'hydrogène du chlorure d'acétyle souderait ces radicaux 3 à 3; mais il faudrait alors supposer que les deux groupes AlCl^3 du chlorure d'aluminium sont distincts l'un de l'autre, sans quoi on ne comprendrait pas qu'il y ait soudure de trois radicaux et non pas six. Le schéma suivant fera comprendre cette hypothèse.



L'élimination d'acide chlorhydrique n'est toujours que de 4 molécules, et l'action de l'eau sur un pareil composé serait absolu-

ment la même que sur le précédent. Il n'est pas actuellement possible de décider entre ces deux constitutions.

J'ai établi plus haut la formule et la constitution de l'acétylacétone; je vais confirmer cette constitution par l'action de réactifs caractéristiques des acétones, et montrer que ce composé possède bien deux fois la fonction acétone. Les composés diacétoniques sont extrêmement rares dans la série grasse qui n'en renferme qu'un seul dont la constitution soit établie: l'acétonylacétone encore n'a-t-il pu être obtenu par synthèse totale; c'est du reste un terme isolé et sans homologues. J'ai pu, comme je le montrerai plus loin, dériver de l'acétylacétone une série de diacétones; pour ces raisons, il est important d'établir la manière dont se comporte l'acétylacétone avec les divers réactifs.

Action de l'hydroxylamine. — J'ai fait réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'acétylacétone en me servant de la méthode de V. Meyer. 10 grammes d'acétylacétone ont été dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et additionnés de 14 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ces proportions correspondent exactement à 1 molécule d'acétylacétone pour 2 molécules d'hydroxylamine. On ajoute ensuite à la solution la quantité de carbonate de potasse pur théoriquement nécessaire pour décomposer le chlorhydrate employé, il faut éviter d'employer un excès de carbonate. Le dégagement d'acide carbonique se manifeste de suite très régulièrement; on adopte alors le ballon qui contient le mélange à un réfrigérant ascendant et on fait bouillir pendant vingt-quatre heures au moins. Quand la réaction est terminée, on épuise la solution aqueuse par l'éther.

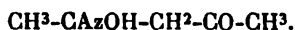
L'évaporation de cet éther abandonne un liquide incolore d'une odeur très désagréable; rectifié au thermomètre, il bout à la température de 144-145° sous la pression normale; soumis à l'analyse, il donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,1189
Acide carbonique.....	0,1861
Eau.....	0,0991
II. Matière employée.....	0,1861
Azote.....	0,0231

Soit en centièmes.

	I.	II.	Calculé pour C ⁶ H ⁸ AzO ⁴ .
C.....	52,58	"	52,17
H.....	7,38	"	7,82
Az.....	"	12,41	12,17

L'azote a été dosé à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque ; il résulte de ces analyses que le liquide obtenu est seulement la monoxime acétylacétonique.



La rectification de ce liquide laisse un résidu qui ne distille pas et qui ne tarde pas à se solidifier complètement. On exprime les cristaux, puis on achève de les purifier par cristallisation dans l'éther où ils ne sont pas très solubles. J'ai obtenu ainsi, par évaporation lente, de très beaux cristaux transparents fondant à 149-150°.

Le dosage d'azote donne le résultat suivant :

Matière employée.....	0,2344
Azote recueilli.....	0,0497

Soit en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$.
Az.....	21,20	21,53

Ce composé est la dioxime acétylacétonique.



Les deux atomes d'oxygène contenus dans l'acétylacétone se comportent donc de la même manière vis-à-vis de l'hydroxylamine. J'ai cherché si la phénylhydrazine ne fournirait pas, elle aussi, une combinaison caractéristique avec l'acétylacétone. Pour faire réagir ce composé j'ai suivi exactement la méthode de M. Fischer. Le chlorhydrate de phénylhydrazine pur a été dissous dans 10 fois son poids d'eau chaude, et additionné de la quantité d'acétate de sodium cristallisé exactement nécessaire à sa décomposition. L'acétylacétone de son côté a été dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible, j'ai pris exactement une molécule d'acétylacétone pour deux de phénylhydrazine. On mélange les solutions, en versant dans celle de phénylhydrazine maintenue à 100° au bain-marie, celle d'acétylacétone. La réaction est instantanée et on voit se précipiter au fond du vase une huile légèrement jaune qu'on sépare par décantation.

Rectifiée, elle bout sans décomposition à la température de 270° sous la pression normale. L'analyse lui assigne la composition suivante :

I. Matière employée.....	0,3270
Acide carbonique.....	0,8712
Eau.....	0,2145

I. Matière employée	0,2314
Azote.....	0,0476

Soit en centièmes

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{10}Ar^4$.
C.....	72,66	"	72,85
H.....	7,27	"	7,14
Az.....	"	20,57	20,00

Il en résulte que les deux atomes d'oxygène ont été éliminés et qu'il y a eu fixation de deux molécules de phénylhydrazine. On peut donc affirmer que ces deux atomes d'oxygène jouent le même rôle dans la molécule.

C'est surtout la phénylhydrazine qui sera le réactif par excellence de l'acétylacétone et de ses homologues à cause de la facilité avec laquelle se fait la réaction et des excellents rendements qu'elle donne.

La constitution de l'acétylacétone étant maintenant parfaitement établie, je vais en étudier avec quelques détails les principales réactions; je ne m'occuperai dans ce mémoire que du perchlorure de phosphore, dont l'action paraissait devoir fournir un carbure diacétylénique, le *diacétylène méthylène* C^3H^4 .

Le perchlorure de phosphore réagit très facilement sur l'acétylacétone, il est même nécessaire d'opérer avec précaution, et de refroidir fortement le vase où se fait la réaction. J'ai pris 40 grammes d'acétylacétone que j'ai placés dans un vase en verre de Bohême entouré de glace pilée, et j'y ai ajouté 167 grammes de perchlorure de phosphore, par petites portions. Le perchlorure se dissout rapidement et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance. Dans cette opération il s'en est dégagé 28 grammes, c'est-à-dire deux molécules pour une d'acétylacétone.

Quand les dernières portions du perchlorure de phosphore sont dissoutes, on détruit l'oxychlorure formé en ajoutant de la glace en excès; il reste alors au fond du vase un liquide brun qu'on décante et qu'on rectifie. On obtient alors un liquide qui bout en majeure partie à 145° sous la pression ordinaire; soumis à l'analyse il donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,2620
Acide carbonique.....	0,4213
Eau	0,1131
II. Matière employée	0,2251
Chlorure d'argent	0,4691

Soit :

	I.	II.	Calculé pour $C^2H^6Cl^2$.
C.....	43,86	»	43,79
H.....	4,77	»	4,37
Cl.....	»	51,61	51,84

chiffres qui correspondent à la formule $C^2H^6Cl^2$, dichlorure d'un valérylène encore inconnu ; ce composé ne se conserve pas à la lumière ; au bout de quelques jours il est devenu complètement noir et visqueux. Il fixe le brome avec énergie pour donner un tétrabromure incolore stable.

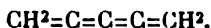
D'après ce que nous savons sur la constitution de l'acétylacétone le composé chloré ne peut avoir qu'une des deux formules :



Dans le premier cas, en traitant par la potasse alcoolique, on doit obtenir le diacétylène méthylène,



Dans le second, un carbure d'une autre série :



Traité par la potasse alcoolique le dichlorure réagit déjà à froid ; on chauffe à 100° en matras scellé pour achever la réaction ; quand elle paraît achevée on traite par un excès d'eau, et on distille, il passe une solution alcoolique limpide qu'on étend immédiatement d'un grand excès d'eau ; il se sépare une huile incolore qu'on sépare et qu'on rectifie.

Elle fournit à la distillation quelques gouttes d'un liquide bouillant au-dessous de 100° , et un autre bouillant à 155° , ce dernier représente la presque totalité du liquide décanté, il donne à l'analyse les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,1699
Acide carbonique.....	0,4745
Eau.....	0,1476
II. Matière employée.....	0,2451
Acide carbonique.....	0,6849
Eau.....	0,2115

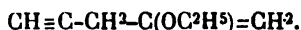
Soit :

	I.	II.	Calculé pour C^2H^4O .
C.....	76,16	76,13	76,38
H.....	9,64	9,50	9,09

D'autre part, la densité de vapeur assigne à ce composé le poids moléculaire 110 ; on a, en effet,

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{10}O$.
D	3,87	3,81

La formule $C^7H^{10}O$ est donc bien établie. Ce liquide est un composé huileux qui ne se conserve pas longtemps à la lumière et jouit des propriétés générales des composés acétyléniques, et s'unit au chlorure cuivreux et au nitrate d'argent ammoniacal ; mais ces combinaisons sont extrêmement instables et se détruisent spontanément, il n'a pas été possible de les analyser, il contient donc un groupement acétylénique, et n'est autre chose qu'un éther du diacétylène méthylène. Sa formule est certainement :



Il en résulte que le chlorure qui lui a donné naissance avait la formule :



Cet éther fixe le brome avec une grande énergie pour donner le dérivé tétrabromé $C^7H^{10}OBr_4$, liquide huileux incristallisable.

Il restait à chercher si on ne pourrait pas trouver une petite quantité de carbure à l'état de liberté dans la petite portion liquide qui passe au-dessous de 100° pendant la rectification.

La quantité de liquide a toujours été trop faible pour permettre la détermination exacte d'un point d'ébullition. Mais sa solution alcoolique traitée par le nitrate d'argent ammoniacal laisse déposer des paillettes nacrées d'un beau jaune d'or qui sont assez stables pour se conserver pendant plusieurs jours à la lumière, puis elles noircissent. Chauffées, même légèrement, elles se décomposent brusquement presque avec détonation. Je n'en ai obtenu que de très petites quantités ; leurs propriétés les définissent comme le dérivé diargentique du carbure



N° 138. — Dérivés de l'acétylacétone, synthèses d'alcools polyatomiques (II) ; par M. Alp. COMBES.

J'ai décrit dans un mémoire précédent, la préparation et quelques propriétés de l'acétylacétone ; j'ai cherché, en l'hydrogénant, à produire le glycol amylique normal bisecondaire symétrique, encore inconnu. L'hydrogénation de l'acétylacétone présente d'assez grandes difficultés.

Je me suis d'abord servi de l'amalgame de sodium que j'ai fait

agir sur une solution aqueuse d'acétylacétone. On voit immédiatement la solution se colorer en brun et en même temps prendre une odeur camphrée particulière à la pinacone. Quand l'action de l'amalgame paraît terminée, on sature par l'acide carbonique et on ajoute un grand excès de carbonate de potassium. Il se sépare une huile brune qu'on sépare par décantation.

Soumise à la distillation, elle sépare nettement en deux portions, l'une bouillant entre 70 et 80° présentant l'odeur de l'alcool isopropylique; après dessiccation sur le carbonate de potassium et plusieurs rectifications, cette portion bout entre 79 et 81°; sa transformation en iodure d'isopropyle, bouillant à 89-90°, l'identifie avec l'alcool isopropylique.

La seconde portion obtenue bout entre 170 et 180°; il est facile de démontrer que c'est de la pinacone; il suffit en effet d'y ajouter quelques gouttes d'eau pour obtenir de très beaux cristaux caractéristiques de l'hydrate de pinacone. Les résultats de cette opération sont donc absolument les mêmes que ceux de l'hydrogénation de l'acétone ordinaire. Ce fait s'explique aisément puisque j'ai montré que sous l'influence de la soude l'acétylacétone se dédouble en acétone et acétate de sodium. Ce dernier corps a été retrouvé dans les résidus de l'hydrogénation.

L'hydrogénation en solution alcaline ne pouvant réussir, j'ai essayé d'opérer en solution acide.

Pour cela, j'ai expérimenté les différentes méthodes, le zinc et l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, l'étain et l'acide chlorhydrique, et enfin l'amalgame de sodium sur une solution chlorhydrique ou acétique très étendue d'acétylacétone.

Ce sont ces deux derniers procédés qui m'ont paru donner les meilleurs résultats. Voici comment il convient d'opérer : à la solution aqueuse d'acétylacétone, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, puis on projette par petites portions de l'amalgame de sodium à 1 0/0; le dégagement d'hydrogène s'établit régulièrement et la solution reste incolore; quand la solution n'est plus que très peu acide, on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique de manière à ce que la liqueur ne devienne jamais alcaline, ce dont on serait d'ailleurs immédiatement averti par l'apparition de la coloration brune qui accompagne la formation de la pinacone.

A mesure que l'hydrogène se fixe sur l'acétylacétone, la solution, tout en restant parfaitement incolore, prend une odeur particulière, beaucoup plus faible que celle de la pinacone et un peu différente. Quand la réaction est terminée, ce qui n'a lieu qu'après plusieurs jours, on sature l'excès d'acide par le carbonate de potassium qu'on

met en grand excès ; mais il ne se sépare rien, si la solution a été maintenue constamment acide.

On ajoute alors du chloroforme ou de l'éther et on épuise la solution aqueuse ; la distillation du chloroforme, qui est le meilleur dissolvant à employer, laisse un liquide à peine coloré qu'on rectifie.

Le thermomètre monte très rapidement jusqu'à 175° et entre cette température et 180°, il passe un liquide incolore qui n'est point de la pinacone ; en effet il ne donne pas l'hydrate caractéristique, son odeur et sa saveur sont très différentes de celles de la pinacone ; refroidi énergiquement et ensemencé d'un germe de cette substance il n'y a pas de solidification.

Rectifiant de nouveau on obtient, à 177°, sous la pression normale, un liquide dont l'analyse donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,2788
Acide carbonique.....	0,5889
Eau	0,2921
II. Matière employée.....	0,3024
Acide carbonique.....	0,6381
Eau	0,3157

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour	
			C ⁶ H ¹⁴ O ² .	C ⁶ H ¹⁴ O ² (pinacone).
C.....	57,60	57,53	57,69	64,01
H.....	11,65	11,60	11,53	11,81

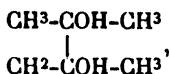
Ces chiffres démontrent que le corps obtenu est bien le glycol amylique normal bisecondaire symétrique



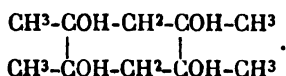
C'est un liquide incolore, d'une odeur peu agréable et d'une saveur sucrée légèrement amère ; déjà un peu visqueux à la température ordinaire, il devient sirupeux par refroidissement, mais ne se solidifie pas. Il est soluble dans l'eau en grande proportion et le carbonate de potassium ne le sépare pas de sa solution.

Après la distillation du glycol, qui bout à 177°, il reste un résidu liquide qui ne se solidifie pas ; j'ai pu le distiller à l'air bien qu'il se colore déjà notablement et j'ai obtenu, bouillant à la température de 270° environ, un liquide jaunâtre, d'une odeur voisine de celle du glycol mais plus forte, il ne fournit pas d'hydrate solide quand on y ajoute de l'eau.

Il était naturel de penser que c'était un composé analogue à la pinacone, de même en effet que l'acétone fournit le glycol



l'acétylacétone doit donner l'alcool tétratmique



L'analyse donne les résultats suivants :

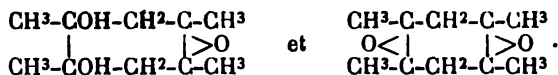
I. Matière employée.....	0,2702
Acide carbonique.. .. .	0,6143
Eau	0,2350
II. Matière employée.....	0,2213
Acide sulfurique.....	0,5268
Eau	0,1982

Ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

	I.	II.	Calculé pour		
			C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ .	C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ .	C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁴ .
C.....	65,00	64,89	59,59	64,52	71,42
H.....	9,66	9,94	9,89	9,67	9,52

L'analyse montre donc que le liquide obtenu est non pas l'alcool tétratmique, mais un anhydride de cet alcool. Les analyses présentant à la vérité un léger excès de carbone, mais cela n'a rien d'étonnant si l'on considère que le produit distillé à l'air est toujours souillé par une petite quantité de produits de décomposition et qu'il suffit d'ailleurs de la présence d'une petite quantité du second anhydride pour modifier notablement le carbone sans changer l'hydrogène.

L'alcool $\text{CH}_3\text{-COH-CH}_2\text{-COH-CH}_3$ qu'on peut appeler le diglycoldiamylique, peut théoriquement donner deux anhydrides :



C'est au premier de ces anhydrides que se rapportent les analyses données plus haut. Je n'ai pas observé que l'eau agit sur ce nouveau composé soit pour donner un hydrate soit pour régénérer par fixation d'eau, l'alcool tétratmique dont il dérive.

Je n'ai pu non plus obtenir le second anhydride théoriquement possible. Je montrerai dans un mémoire prochain, que le glycol et l'alcool tétratomique dont je viens de parler ne sont pas les seuls que puisse fournir la méthode de synthèse que j'ai décrite et qu'il est permis d'espérer qu'on pourra en obtenir par le même procédé toute une série.

Action de l'acide iodhydrique sur l'acétylacétone. — L'acide iodhydrique transforme l'acétylacétone en pentane normal; on l'obtient facilement par le procédé suivant. On additionne de l'acétylacétone pure d'un grand excès d'acide iodhydrique concentré de densité 1,8 environ; les deux corps se mélangent bien. On chauffe le mélange en tube scellé pendant quelques heures, à la température de 180-185°. On voit, après refroidissement, surnager dans le tube un liquide très mobile, coloré par de l'iode libre; on le décante et on le lave à la soude pour le décolorer. Séché sur le chlorure de calcium et distillé il passe tout entier à la température de 37-38°; c'est du pentane normal pur.



Ce procédé permet de préparer rapidement, et en quantités notables, ce carbure à l'état de pureté absolue, sa préparation n'avait jusqu'ici pas été réalisée par synthèse, et la séparation des pétroles légers d'Amérique est extrêmement difficile.

Ce n'est pas le seul produit qu'on puisse obtenir dans l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétylacétone; il existe en effet deux termes intermédiaires entre l'hydrocarbure et l'acétone ce sont les iodures correspondant à l'alcool amylique secondaire normal, et au glycol amylique normal bisecondaire symétrique



Je suis parvenu à préparer les deux iodures de la manière suivante: on traite l'acétylacétone par un excès d'acide iodhydrique moyennement concentré en tubes scellés, à la température de 100-105° pendant quelques heures; le liquide se sépare en deux couches difficiles à distinguer à cause de leur forte coloration; on décante et on rectifie après lavage et dessiccation; la presque totalité du liquide bout entre 145-150° et son analyse l'identifie à l'iodure d'amyne secondaire normale. Le dosage d'iode donne en effet:

	Trouvé.	Calculé.
I.....	64,12	64,14

Il est donc facile d'obtenir par ce procédé l'iodure d'amyne secon-

daire normal; cette méthode de préparation est la plus commode de celles qu'on puisse employer pour obtenir ce composé.

Dans cette préparation, on observe qu'il se produit, en même temps que l'iodure d'amyle une petite quantité d'un liquide bouillant plus haut. Pour l'obtenir en quantité un peu plus grande j'ai cherché à modérer encore l'action de l'acide iodhydrique, et voici comment j'ai opéré : le mélange d'acétylacétone et d'acide iodhydrique est chauffé, en tube scellé, au bain-marie; après deux heures de chauffe, on sépare la mince couche huileuse qui s'est formée, puis on recommence à chauffer et répète la même opération jusqu'à ce qu'il ne se produise rien. La rectification du liquide ainsi obtenu fournit un produit bouillant vers 180° , et qui, à cette température, abandonne de l'iode. Sa composition correspond à celle de l'iodure dérivé du glycol que j'ai décrit plus haut.

Je n'ai pu ainsi obtenir que de très petites quantités de ce liquide. Il n'est donc pas avantageux de passer par l'iodure pour arriver au glycol, dont la préparation directe est facile.

Action du chlore et du brome. — Le chlore réagit fortement sur l'acétylacétone; il suffit d'y faire passer à froid un courant de chlore pour constater un dégagement très abondant d'acide chlorhydrique, en même temps le liquide s'échauffe jusqu'à l'ébullition.

Cependant la substitution ne va pas jusqu'au bout dans ces conditions, et après quelque temps le dégagement d'acide chlorhydrique s'arrête. Je ne pouvais songer, dans cette première étude, à entreprendre la séparation des nombreux composés chlorés qu'on peut dériver de l'acétylacétone; j'ai donc cherché à aller immédiatement le plus loin possible, c'est pourquoi j'ai opéré à chaud et au soleil.

De l'acétylacétone qui avait déjà été saturée à froid par un courant de chlore et qui paraissait ne plus fournir de substitution, a été placée dans une petite cornue chauffée au moyen d'un bec Bunsen; l'appareil était exposé au soleil, et on a fait passer un courant de chlore sec.

Dans ces conditions, on voit le dégagement d'acide chlorhydrique recommencer et continuer longtemps; afin d'aller aussi loin que possible, et j'ai maintenu un courant assez rapide de chlore pendant plusieurs jours, en même temps que la température était maintenue entre 130° et 150° .

On obtient ainsi un liquide très dense, ne se solidifiant pas par le refroidissement, et à peine coloré par du chlore dissous. On le lave à l'eau pour l'en débarrasser, puis on sèche sur le chlorure de calcium; il se présente alors sous la forme d'un liquide incolore

très réfringent et d'une odeur piquante qui irrite vivement les yeux.

Soumis à la distillation, il ne passe rien avant 258° , mais à cette température la décomposition commence. Dans le vide, on obtient, bouillant entre 190° et 200° , sous la pression de 20 millimètres, un liquide qui représente à peu près la totalité de la fraction soumise à la distillation, et il semble que l'acétylacétone ait été totalement transformée en un seul dérivé chloré.

L'analyse donne :

I. Matière employée.....	0,2102
Chlorure d'argent ..	0,5864
II. Matière employée.....	0,5180
Chlorure d'argent.....	1,4431

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^6H^4Cl^6O^2$.
Cl.....	68,98	68,91	69,38

Ce qui montre que je n'ai pu arriver qu'à un dérivé hexachloré encore mélangé d'un peu du dérivé pentachloré.

Il était intéressant d'établir la constitution de ce composé, car si la substitution se fait indifféremment dans les deux groupes CH^3 et le chaînon central CH^3 de l'acétylacétone, il peut y avoir quatre acétylacétones hexachlorées isomères.

Il était à prévoir que le chaînon CH^3 ne peut subir de substitution; en effet, il a été absolument impossible, par l'action combinée de la chaleur et de la lumière solaire, de pousser la chloruration plus loin. Deux atomes d'hydrogène sont donc inattaquables par l'action directe du chlore; il est vraisemblable, par raison de symétrie, et je vais le démontrer, que ce sont ceux du chaînon ClH^3 .

L'acétylacétone hexachlorée aurait alors la constitution suivante :



J'avais déjà remarqué que les alcalis exercent une vive action sur ce composé, et j'ai pensé qu'il y avait là un moyen simple d'en établir la constitution.

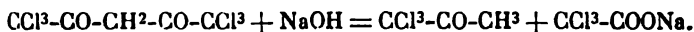
Une petite quantité d'acétylacétone hexachlorée a été traitée par des quantités de soude étendue, correspondant à une molécule d'alcali pour une molécule d'acétylacétone hexachlorée, il se produit une réaction assez vive, et la solution se colore en brun. Il se précipite un liquide plus lourd que l'eau, à odeur piquante, et dont le point d'ébullition est très inférieur à celui de l'acétylacétone

hexachlorée; il bout en effet au-dessous de 180° : c'est l'acétone trichlorée



En effet, l'ammoniaque réagit avec une extrême énergie sur ce corps en fournissant une grande quantité de chloroforme; cette réaction caractérise nettement cette acétone; il se produit, d'ailleurs, en même temps de l'acétamide.

Il ne reste maintenant aucun doute sur la formule qu'il convient d'attribuer à l'acétylacétone hexachlorée, c'est bien celle que j'ai indiquée plus haut. La soude la dédouble comme elle le fait pour l'acétylacétone elle-même; il se produit du trichloracétate de soude et de l'acétone trichlorée.



Cette réaction établit que les deux atomes d'hydrogène du chaînon central CH_2 de l'acétylacétone ne sont pas attaquables par l'action directe du chlore, *ils se comportent donc exactement comme le font les atomes d'hydrogène des oxydhydes acides.*

Je mentionnerai plus tard d'autres exemples de la réaction extrêmement acide des atomes d'hydrogène du groupement CH_2 compris entre deux groupements acétoniques.

De plus, le dédoublement de l'acétylacétone hexachlorée par les alcalis fournit un moyen qui pourra sans doute être utilisé pour la préparation de l'acétone trichlorée.



parfaitement exempte de son isomère.



Enfin, il est évident que le nombre des dérivés chlorés de l'acétylacétone est seulement le même que celui des dérivés chlorés de l'acétone ordinaire, puisque, dans l'action du chlore, la chaîne $\text{CO-CH}_2\text{-CO}$ reste inattaquée.

Je me suis ensuite proposé de voir si l'action du brome était identique à celle du chlore; le brome attaque l'acétylacétone avec une extrême énergie, et il se dégage abondamment de l'acide iodhydrique; afin d'aller aussi loin que possible, j'ai traité de l'acétylacétone par 13 fois son poids de brome, ce qui correspond à 16 atomes de brome pour une molécule d'acétylacétone.

Quand la réaction est terminée, et il importe de ne pas la prolonger trop longtemps, on lave à l'eau pour enlever l'excès de brome; le tout se prend en masse et il reste un magma épais, con-

tenant de gros cristaux qu'on comprime fortement à plusieurs reprises. La matière presque blanche qu'on obtient est dissoute dans l'éther *pur et sec*, et purifiée par cristallisation.

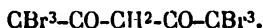
On obtient ainsi de belles aiguilles incolores, dont le point de fusion est 107-108°, c'est-à-dire très voisin de celui de l'acétone perbromée; mais le dosage de brome différencie nettement ces deux substances :

Matière employée.....	0,2347
Bromure d'argent.....	0,4605

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour	
		C ⁶ H ² Br ⁶ O ² .	C ⁶ Br ⁶ O.
Br.....	83,21	83,62	90,22

La constitution de cette acétylacétone hexabromée est exprimée par la formule suivante :



Il se comporte vis-à-vis des alcalis de la même façon que son homologue chloré, et quand on opère avec précaution, on obtient un liquide coloré, plus lourd que l'eau, à odeur vive et piquante, qui ne distille pas sans décomposition, mais qui réagit violemment sur l'ammoniaque en dégageant une vive odeur de bromoforme. Ce liquide est l'acétone tribromée CH³-CO-CBr³ qui n'a pas été décrite. Je pense qu'en opérant avec précaution il sera facile de préparer cette acétone en quantité notable.

La décomposition en acétones bromées et acides acétiques bromés se fait facilement dans d'autres conditions que je n'ai pu encore déterminer exactement; mais certaines préparations présentent un phénomène bizarre; le liquide se sépare en deux couches: la couche supérieure limpide, complètement soluble dans l'eau, et la seconde, très dense, ne fournissent plus d'acétylacétone hexabromée, mais des acétones penta et hexabromées. L'alcool, lui aussi, détruit l'acétylacétone hexabromée que j'avais essayé d'y faire cristalliser; et laisse comme résidu des liquides indistillables et incristallisables.

Les produits de l'action du brome sur l'acétylacétone, moins avancés que le dérivé hexasubstitué, ne peuvent pas se distiller; ils ne m'ont encore pas fourni d'hydrates; leur séparation me paraît donc jusqu'à présent un problème insoluble.

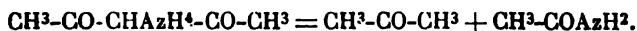
Je citerai encore deux réactions intéressantes de l'acétylacétone.

L'ammoniaque réagit seulement sur l'acétylacétone, et quand on

fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec dans une solution étherée d'acétylacétone, il se précipite immédiatement des petites paillettes nacrées, d'un blanc pur; il faut éviter de laisser s'échauffer la masse. Ce composé qu'on sépare par filtration rapide, et qu'on lave à l'éther anhydre, est très instable; c'est un simple composé d'addition, dont la formule est :



A l'air libre, il perd de l'ammoniaque et régénère l'acétylacétone; en tube fermé les cristaux se conservent bien à basse température; mais si on vient à porter le tube à 25 et 30°, la masse se liquéfie et se résout en un mélange d'acétone et d'acétamide; il suffit d'évaporer dans le vide pour obtenir de gros cristaux d'acétamide; ce dédoublement est très simplement exprimé par l'équation suivante :



L'action de l'aniline est toute différente, le mélange des deux liquides, sous l'influence d'une légère élévation de température, se trouble, et on voit se séparer de l'eau; le liquide résultant est soumis à la distillation, et bout sans décomposition à la température de 285-288°; c'est un liquide limpide, d'une odeur agréable, qui ne se solidifie pas par refroidissement. L'action des amines fournit avec l'acétylacétone une série de composés azotés, dont l'étude sera ultérieurement poursuivie.

N° 139. — Action des huiles sur la lumière polarisée;
par M. PÉTER.

Une note parue dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* du 1^{er} octobre, qui vient de me parvenir, contient un travail de M. Bishop sur le pouvoir rotatoire des huiles. M'étant depuis plusieurs années occupé de la détermination de ce pouvoir, constaté auparavant seulement sur l'huile de ricin, mais n'ayant pas publié ce travail que je voulais compléter par l'application de cette propriété à l'analyse méthodique des huiles, je donne dès à présent, pour établir la simultanéité du travail de M. Bishop et du mien, les résultats obtenus.

J'ai employé le polarimètre de Laurent et les tubes de 0^m,20. Pour plus de facilité dans l'observation, je diminue la valeur de l'angle α et j'amène ainsi le zéro à + 10°. Pour un certain nombre d'huiles peu colorées, on peut néanmoins employer l'instrument tel quel.

Les huiles sont filtrées quand elles sont simplement troubles, et décolorées avec du noir animal quand elles sont trop foncées. L'huile de noix, par exemple, et surtout l'huile de croton ont quelquefois besoin de plusieurs passages sur le noir. Sur quelques points, mes chiffres diffèrent de ceux de M. Bishop; les provenances et les espèces en sont la cause bien plus que les années : de 1881 à 1886, les mêmes provenances m'ont toujours donné des résultats extrêmement rapprochés, sauf pour l'arachide. Un certain nombre des échantillons examinés a été produit directement au laboratoire; ceux pris chez les fabricants, ou envoyés par eux, ont toujours été vérifiés rigoureusement.

Arachide. — Cette huile est celle qui donne les résultats les plus variables. Le pouvoir rotatoire en est généralement négatif. Voici les principaux écarts observés sur un grand nombre d'échantillons :

	Degrés.	Degrés saccharimétriques.
Moyenne.....	— 6'	— 0°,5
Un échantillon positif.....	+ 4'20"	+ 0°,3
Un échantillon neutre.....	0	0
Maximum.....	— 27'20"	— 2°,1

Amandes douces. — Cinq échantillons, peu d'écarts.

Moyenne.....	— 2'30"	— 0°,2
--------------	---------	--------

Colza. — Très nombreux échantillons.

Moyenne.....	— 15'30"	— 1°,2
Minimum	— 6'30"	— 0°,5
Maximum.....	— 16'50"	— 1°,3

Chênevis. — Un échantillon.

Moyenne.....	— 6'30"	— 0°,5
--------------	---------	--------

Coton. — Quatre échantillons, peu d'écarts.

Moyenne.....	— 9'	— 0°,7
--------------	------	--------

Croton. — Deux échantillons, pouvoir rotatoire considérable.

Minimum	+ 9°10'	+ 12°,3
Maximum.....	+ 9°20'	+ 13° 0

Faine. — Deux échantillons, inactifs.

Lin. — Souvent inactive; quelquefois légèrement gauche.

Moyenne.....	— 1' à — 3'	— 0°,1 à — 0°,5
--------------	-------------	-----------------

Noisette. — Un échantillon.

	Degrés.	Degrés saccharimétriques.
Moyenne.....	— 2'40"	— 0°,2

Noix. — Différents échantillons, tous inactifs.

Æillette. — Nombreux échantillons.

Moyenne.....	— 7'30"	— 0°,6
Minimum.....	— 1'20"	— 0°,1
Maximum.....	— 9'05"	— 0°,7

Olive. — Plus de cent échantillons des années 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886 provenant d'Aix en Provence, de Nice, de Menton, de Bari, de Port-Maurice :

1° *Olive comestible.* — Grande régularité dans le pouvoir rotatoire.

Moyenne.....	+ 9'50"	+ 0°,75
Minimum (rare).....	+ 5'10"	+ 0°,4
Maximum (rare).....	+13'	+ 1°,0

Presque tous les chiffres sont compris entre 8' et 10'.

2° *Olive industrielle.* — Pour lampe.

Maximum.....	+16'50"	+ 1°,8
--------------	---------	--------

Pour graissage (Syrie), huiles à demi concrètes, quatre échantillons.

Moyenne.....	+22'	+ 1°,7
Maximum.....	+26'	+ 2°,0

Ravison. — Un échantillon.

Moyenne.....	—22'	— 1°,7
--------------	------	--------

Ricin.

Moyenne.....	+ 8°50'	+40°,7
--------------	---------	--------

Sésame : 1° Sésame comestible. — Très nombreux échantillons.

Moyenne.....	+ 1°5'	+ 5°,0
Minimum.....	+ 0°44'	+ 3°,4
Maximum.....	+ 1°17'	+ 5°,9

2° *Sésame industrielle.* — Échantillons intermédiaires entre l'huile comestible et le maximum.

Moyenne.....	+ 1°57'	+ 9°,0
--------------	---------	--------

L'inspection de ces chiffres montre que pour beaucoup d'huiles le pouvoir rotatoire peut servir à déceler la présence des huiles étrangères. Spécialement pour l'olive, on voit que les huiles mé-

langées avec elle augmentent ou abaissent son pouvoir rotatoire. Employé depuis plus de trois ans au laboratoire municipal de Saint-Étienne, ce procédé a donné d'excellents et rapides résultats pour l'analyse qualitative, et même pour l'évaluation approximative d'une falsification. Corroboré par la prise de densité et de l'échauffement avec l'acide sulfurique, il permet d'être fixé rapidement sur la valeur d'une huile sans avoir recours aux réactions colorées, aussi compliquées que peu sûres (sauf le réactif Behrens pour le sésame et le réactif Latil pour sésame et arachide).

Cette série d'observations a cependant besoin d'être complétée par une étude plus approfondie pour en faire un tableau méthodique d'analyse; c'est le travail que je poursuis et que je publierai ultérieurement. Dès à présent, cependant, je signalerai un fait qui a une importance capitale au point de vue des analyses des corps gras et des savons.

De tous les caractères employés à la détermination des huiles, aucun ne persiste dans les acides gras qui en sont tirés dans leurs sels; le pouvoir rotatoire est le seul qui donne des chiffres analogues dans une huile et dans le mélange d'acides gras ou les savons qui en dérivent.

Cette observation, que j'ai faite et vérifiée, pourra permettre de rechercher l'origine d'un savon; c'est elle encore qui sert de point de départ à la méthode que j'étudie, et dans laquelle la saponification, la séparation des acides gras par de nouvelles précipitations et l'examen des pouvoirs rotatoires permettent, dans les cas douteux, de déceler de petites quantités d'huiles étrangères non seulement dans les mélanges binaires, mais ternaires ou quaternaires que la fraude emploie pour dépister l'analyste.

Saint-Étienne, le 5 octobre 1887.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Discussion au sujet des formules relatives aux vitesses de réaction; F. URECH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1634). — Cette note vise un récent travail de M. L.-Th. Reicher sur les vitesses de saponification (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 328,

p. 276); il s'agit de l'influence exercée sur les vitesses de réaction $\frac{dC}{dt}$ par les quantités C et C₁ des substances qui entrent en réaction. Nous nous bornons ici à renvoyer à la note originale.

L. B.

Rectification à une note antérieure; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 20, 1759). — L'auteur fait remarquer qu'il a laissé passer quelques inexactitudes dans la mise en équation des données, relativement à la méthode qu'il vient de proposer pour la détermination des densités de vapeur (*Ibid.*, p. 1435; *Bull.*, t. 48); il rectifie ses formules et annonce que la méthode pouvant être simplifiée expérimentalement, il publiera bientôt un nouveau travail sur ce sujet (1).

L. B.

Détermination, sous pression réduite, de la densité de vapeur des substances à point d'ébullition élevé; C. SCHALL (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1827). — L'appareil proposé par l'auteur est une modification de celui de V. Meyer. Le tube abducteur est en relation avec un petit manomètre à mercure; le tube mesureur est formé par un tube en U avec colonne d'eau, celle des deux branches qui est tournée vers le réservoir est graduée et terminée en haut par un robinet (on peut se servir d'une burette à robinet renversée). L'autre branche communique avec une pompe à air, un robinet permet d'intercepter la communication, et en deçà de celui-ci, une tubulure latérale avec caoutchouc et pince à vis permet de faire rentrer de l'air très lentement. La manœuvre consiste à chauffer l'appareil, à raréfier l'air au degré voulu, à noter celui-ci, puis à laisser rentrer l'air très lentement jusqu'à ce que l'eau monte dans le tube mesureur au niveau du robinet de verre que l'on ferme. On fait alors tomber la substance, on rouvre le robinet, on refait le vide au même degré que tout à l'heure, on referme le robinet et on laisse rentrer l'air très lentement pour mesurer l'air déplacé. On calcule la densité par la formule

$$D = \frac{p(1 + \alpha t)760}{v(11 - f)0,0012937},$$

p est le poids de la substance employée, v le volume d'air déplacé,

(1) Comme nous n'avons pas cité les formules dans l'extrait du premier mémoire, mais seulement le principe de la méthode et les dispositions de l'appareil, nous laissons au lecteur le soin de se reporter aux mémoires originaux.

(N. de la R.)

t la température ambiante, H la pression barométrique, f la tension maxima de la vapeur d'eau à la température t .

Les auteurs ont obtenu des mesures de densité très satisfaisantes avec cet appareil, pour l' α -naphtol, l' α -naphtylamine, le carbazol, le diamido-diparatolylphénylméthane, l'anthracène.

Nous renvoyons d'ailleurs au mémoire original et au croquis qui l'accompagne.

L. B.

Appareil pour les distillations fractionnées sous pression réduite; L. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1833).

— Cet appareil permet, lorsqu'on distille sous pression réduite, et que le contenu du vase distillatoire a donné tout ce qu'on en pouvait tirer, de changer celui-ci et de cohober dans le nouveau vase distillatoire sans perte du produit distillé et sans contact de celui-ci avec des robinets. Pour cela, une petite allonge à plusieurs tubulures, surmontant le ballon distillatoire, sert à la fois de récipient et de colonne; d'ingénieuses et délicates dispositions permettent d'atteindre le but désiré, mais ne sauraient être expliquées sans croquis, et nous sommes obligé de renvoyer le lecteur au mémoire original.

L. B.

Sur l'expression mathématique de l'influence de la température sur la vitesse spécifique de l'inversion des saccharoses par l'acide chlorhydrique à diverses concentrations. Explication des formules thermodynamiques (III); F. URECH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1836). — La thermodynamique, en admettant que, pour qu'un équilibre chimique soit atteint, il faut que l'entropie soit maxima, conduit à une expression de la vitesse K de réaction en fonction de la température absolue T ; on arrive à la formule :

$$\log K = -\frac{A}{T} + BT + C,$$

applicable aux systèmes homogènes gazeux (ou même liquides) à la condition qu'ils soient fortement dilués. (Voir Ostwald, *Lehrb. d. anal. Ch.*, t. 2, p. 394 et 737.) Divers auteurs ont trouvé expérimentalement dans certains cas, soit $\log K = BT$, soit $\log K = \frac{A}{T}$,

qui sont, comme on le voit, des expressions dérivant de la formule rationnelle donnée plus haut par la nullité de C et de A ou B .

Pour l'inversion des saccharoses, M. Spohr (*J. f. pr. Ch.*, nouv. série, t. 312, p. 52) avait trouvé la loi empirique $\log K = at + b$,

dans laquelle a et b sont des constantes spécifiques, t , la température centigrade. Si b était égal à 273, la quantité portée en exposant serait la température absolue ; mais il n'en est pas ainsi. L'auteur a notamment dressé le tableau des vitesses d'inversion du sucre par l'acide chlorhydrique de diverses concentrations et à diverses températures. Il trouve avec M. Spohr, pour a des valeurs très concordantes dans les circonstances les plus diverses (1,147 à 1,189) tandis que b augmente fortement avec la concentration et avec l'intervalle de température embrassé. Au contraire, la formule thermodynamique $\log K = -\frac{A}{T} + BT + C$, rend bien compte des phénomènes entre des limites étendues de température, A , B , C , ne dépendant que de l'acidité de la liqueur.

L. B.

Influence de la lumière sur le cours des réactions chimiques dans l'action des halogènes sur les composés aromatiques ; J. SCHRAMM (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 101). — Lorsqu'on soumet l'éthylbenzine à l'action du chlore, en ayant soin d'opérer à la lumière solaire, la réaction est énergique, rapide, et donne un produit à peine coloré. Si l'on arrête l'opération lorsque l'éthylbenzine a fixé un atome d'halogène, il est aisé de se convaincre que le seul produit de la réaction est l' α -chloréthylbenzine $C^6H^5-CHCl-CH^3$.

Ce corps se décompose par la distillation en acide chlorhydrique et en styrol. Traité par l'acétate d'argent en solution acétique, il donne un éther acétique bouillant à 213-216°, que la saponification par la potasse convertit en alcool phénylisoéthylrique, bouillant à 202-204°. Traitée par le sodium, l' α -chloréthylbenzine se transforme en diphényldiméthyléthane fusible à 123°,5.

Chauffée pendant deux jours avec une solution alcoolique de cyanure de potassium pur, l' α -chloréthylbenzine donne un peu de styrol, de l'éther-styroléthylrique (bouillant à 185-187°), enfin une trace d'un acide liquide, incristallisable, soluble dans l'éther, dont le sel d'argent répond à la formule $C^6H^5O^*Ag$.

Si l'on fait réagir le chlore sur l'éthylbenzine à la température de l'ébullition, et à l'abri de la lumière solaire, la réaction est plus lente et donne naissance à des produits plus complexes, parmi lesquels l' α -chloréthylbenzine semble prédominer. On n'a pas réussi cependant à transformer l' α -chloréthylbenzine ainsi préparée en éther acétique, puis en alcool : les dérivés renfermaient toujours du chlore ; mais on l'a convertie par le sodium en diphényl-

diméthyléthane. L'action du cyanure de potassium a fourni un acide incristallisable, qu'il n'a pas été possible d'identifier avec l'acide hydrocinnamique obtenu dans les mêmes conditions par Fittig et Kiesow.

AD. F.

CHIMIE MINÉRALE.

Détermination de la densité du bioxyde d'azote à -100° ; G. DACCOMO et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1832). — On sait que le peroxyde d'azote offre à chaud la densité de vapeur correspondant à la formule AzO^2 , tandis qu'à une plus basse température, il présente une densité double suivant la formule Az^2O^4 .

Les auteurs pensaient que le bioxyde d'azote, dont la molécule offre une constitution si singulière $Az = O$, suffisamment refroidi, conduirait de même à une densité double correspondant à un corps Az^2O^2 . Pour vérifier cette hypothèse, ils ont construit un appareil qui sera décrit ultérieurement avec plus de détails dans les *Lieb. Ann. Chem.* : deux thermomètres, l'un à air, l'autre à bioxyde d'azote, avec index d'acide sulfurique, ont leurs réservoirs très voisins et refroidis simultanément par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'éther, ce qui a donné des températures voisines de -100° .

Dans ces conditions, les deux thermomètres sont restés sensiblement comparables; l'expérience n'a donc nullement vérifié les prévisions des auteurs.

L. B.

Sur la manière d'être du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine au rouge blanc; J. MENSCHING et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1833). — Les auteurs ont vérifié que, si l'on chauffe au rouge-blanc du phosphore ou de l'arsenic, les densités de vapeur correspondent, non aux molécules P^4 et As^4 , comme on l'observe à des températures moindres, mais à des nombres très voisins de ceux qu'exprimeraient les formules P^2 et As^2 .

Quant à l'antimoine, il se comporte d'une manière tout autre; jamais sa densité de vapeur n'est exprimée par Sb^4 ni même par Sb^3 , mais les nombres trouvés répondent à un mélange de Sb et de Sb^2 .

Les auteurs donneront plus de détails dans un mémoire que doivent publier les *Lieb. Ann. Chem.*

L. B.

Sur la densité de vapeur du tétrachlorure de tellure et sur l'atomicité du tellure; A. MICHAËLIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1780). — On sait que le protochlorure de soufre SCl^4 ne peut exister au-dessous de -21° (*Ibid.*, t. 11, p. 2009), et que le composé correspondant du sélénium SeCl^4 ne peut se volatiliser (à 218°) sans se dédoubler en chlore et protochlorure Se^2Cl^2 .

Le perchlorure de tellure n'ayant pas été étudié au point de vue de la densité de vapeur, l'auteur s'est proposé de combler cette lacune en démontrant que ce produit bout constamment vers 380° sous la pression ordinaire, et qu'il offre bien la densité de vapeur correspondant à la formule TeCl^4 , même bien au-dessus de son point d'ébullition. Le tellure peut donc se comporter comme tétratomique, et, en fait, l'auteur a réussi, en faisant réagir une solution éthérée de tétrachlorure de tellure sur la chlorobenzine et le sodium, à préparer le *telluretétraphényle* $\text{Te}(\text{C}^6\text{H}^5)^4$.

Pour préparer le perchlorure de tellure, l'auteur emploie un petit ballon à distillation, dont le tube latéral est assez large pour éviter les obstructions, et s'engage dans le col d'un ballon semblable; on chauffe doucement du tellure au sein d'un courant de chlore sec dans le premier ballon; il se fait d'abord du bichlorure TeCl^2 , corps brun foncé à l'état liquide et gazeux, puis du perchlorure, masse cristalline jaune d'ambre ou incolore, à vapeurs jaune pâle. Pour enlever toute trace de bichlorure, on a fait passer le produit, par distillation, au sein du courant de chlore dans le ballon récipient. Un thermomètre à azote comprimé a fait voir que la distillation avait lieu entre 380 et 400° ; il est vrai qu'une trace d'oxychlorure retardait un peu l'ébullition. Après purification par redistillation dans un courant de gaz carbonique, le produit bouillait à 380° . L'analyse a conduit à des nombres très satisfaisants : tellure 47,44; chlore 52,56 au lieu de 47,26 et 52,44 0/0 calculés pour TeCl^4 .

L'analyse a été faite par la méthode de V. Meyer, au sein de l'azote : la substance était pesée dans un petit tube très étroit, pour obvier à la déliquescence qui est très grande. Toutes les précautions avaient été prises pour éviter la présence des moindres traces de vapeur d'eau; après chaque essai, la substance s'était sublimée en cristaux sans altération. La première série d'expé-

riences, faites dans la vapeur de soufre vers 448°, a donné pour la densité cherchée 9,028 et 9,224; la seconde série, dans la vapeur de pentasulfure de phosphore, vers 530°, a donné 8,859 et 8,468. La densité théorique étant 9,32, on voit que la dissociation est très faible, même à 150° au-dessus des points d'ébullition.

L'auteur se propose de prendre ultérieurement la densité de vapeur du bichlorure de tellure, et d'étudier quelques-uns des composés organiques de ce métalloïde.

L. B.

Sur le poids atomique du thorium; G. KRÜSS et L.-F. NILSON (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1665). — Après avoir rappelé les travaux de Berzélius, Chydenius, M. Delafontaine, Hermann, Clève, Troost, les auteurs ajoutent que la loi de Dulong et Petit conduit à prendre, pour le thorium, un poids atomique 232,4 quadruple de l'ancien équivalent. M. Troost (*C. R.*, t. 101, p. 360; *Bull.*, t. 44, p. 434) a trouvé, pour la densité de vapeur du chlorure, des nombres qui semblent, au premier abord, venir à l'appui de la diatomicité du thorium; mais le poids atomique ainsi déterminé ne cadre pas avec la classification des éléments suivant la loi périodique. Les auteurs se sont proposé de reprendre toute cette question.

1. Extraction de la thorine pure. — On avait récolté 2 kilogrammes environ de thorite de Brevig (les travaux antérieurs avaient surtout porté sur celle d'Arendal); la méthode suivante, plus rapide que celles employées jusqu'à présent, a servi à l'extraction et à la purification de la thorine.

Le minéral pulvérisé est traité par l'eau et l'acide sulfurique; la masse est desséchée, calcinée légèrement et reprise par l'eau glacée; le résidu insoluble a été traité de même; il n'est resté finalement que de la silice qu'on a séparé par filtration, lavage et expression. La solution jaune foncé des sulfates a été additionnée d'ammoniaque et portée à l'ébullition. Toutes les terres ont été ainsi précipitées, tandis que la chaux, la magnésie et les alcalis restaient dissous.

Le précipité, soigneusement lavé, fut dissous par l'acide chlorhydrique en excès, et la liqueur précipitée par l'acide oxalique; le fer seul resta en solution. Les oxalates furent calcinés et donnèrent un résidu jaune-brun pâle pesant 857 grammes; ce dernier fut traité par l'acide sulfurique, comme la thorite elle-même, et fournit 1486 grammes de sulfate anhydre de thorium, légèrement jau-

nâtre, encore souillé par des terres de la famille du cérium et de l'yttrium, et aussi un peu de manganèse.

C'est ici que se place la simplification apportée à la méthode d'extraction; on applique ce fait que le sulfate de thorium est bien moins soluble à chaud que ceux des autres terres rares. Le sulfate brut pulvérisé fut traité par 6 litres d'eau maintenue à 0°; après une demi-heure d'agitation continuelle, presque tout était dissous. On laissa le liquide reprendre lentement la température ambiante; les deux tiers environ du sulfate se précipitèrent à un état de pureté presque parfaite; une petite partie du sulfate de thorium resta dissoute avec les sulfates étrangers. Le précipité, lavé à la trompe, fut calciné de nouveau, traité encore par l'eau glacée, etc.; on opéra de même sur le résidu de l'évaporation des eaux-mères, et finalement on arriva, en répétant l'application de cette méthode, à recueillir 1317 grammes de sulfate anhydre, ne donnant plus sensiblement dans ses solutions les bandes d'absorption du didyme.

II. *Détermination de l'équivalent du thorium.* — On reprend une quatrième fois par l'eau glacée; la liqueur est précipitée par l'ammoniaque en excès; le précipité, lavé, est redissous dans l'acide chlorhydrique. Le même traitement est répété; puis, la solution de chlorure de thorium est traitée par l'acide sulfhydrique, et, après filtration, précipitée par une solution d'acide oxalique. L'oxalate, lavé, séché et calciné, fournit un oxyde que l'acide sulfurique transforme en sulfate chimiquement pur, lequel a servi pour les déterminations.

Les échantillons de sulfate cristallisé ont toujours offert la composition $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, et non $9\text{H}_2\text{O}$. L'analyse de ce sulfate a conduit à des rapports d'oxyde et d'anhydride sulfurique tels, que l'équivalent du thorium est 57,977 à 57,997.

III. *Densité de vapeur du chlorure de thorium.* — Ce chlorure a été préparé en chauffant au rouge sombre dans le chlore du thorium métallique (*D. ch. G.*, t. 15, p. 2537; *Bull.*, t. 39, p. 515). Celui-ci renfermait des traces de fer et 8 0/0 de thoringe; il ne se fait ni oxychlorure, ni hydrochlorure (comme serait ThHCl_3 , comparable au chloroforme). Le chlorure ferreux formé, plus volatil que ThCl_4 , est séparé par distillation à une température convenable. Le chlorure de thorium peut être sublimé en belles aiguilles blanches, peu hygroscopiques; l'analyse conduit à un rapport Th : Cl bien conforme à l'équivalent déterminé plus haut. La densité de vapeur, prise avec un appareil en platine, suivant la méthode de MM. Nilson et Pettersson (*J. f. pr. Chem.*, 2^e série, t. 33, p. 1;

Ann. chim. phys., 6^e série, t. 3, p. 554; *Bull.*, t. 44, p. 32), a donné les résultats suivants :

A 1400°.....	9.835
1140°.....	11.556
1057°.....	12.424

La densité théorique pour ThCl_4 est 12,928.

M. Troost avait trouvé à 950 ou 1040°, par la méthode de V. Meyer, les nombres 5,90 — 7,01 — 7,49. Il est probable que son produit était impur, ou bien que l'atmosphère d'azote renfermait un peu d'oxygène.

IV. *Poids atomique du thorium.* — Les auteurs concluent des expériences précédentes que le poids atomique du thorium quadrivalent est compris entre 231,933 et 232,036. En faisant la correction pour rapporter au vide, suivant la méthode de M. O. Pettersson (*D. ch. G.*, t. 15, p. 2536), (ils ont trouvé 4,2252 pour la densité du sulfate anhydre), ils arrivent, pour le poids atomique corrigé du thorium, à des nombres compris entre 231,813 et 231,916, et admettent la valeur 231,87.

L. B.

Sur la préparation de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, au moyen de l'appareil de Kipp:
G. NEUMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1584). — On a souvent besoin, en chimie analytique, de se procurer à volonté un courant de gaz acide sulfureux. L'auteur, après divers essais, est arrivé à ce but d'une façon très simple : le gaz est préparé à froid dans un appareil à production constante d'hydrogène, etc., en procédant comme l'a fait M. Cl. Winkler (*Ibid.*, p. 184) pour la préparation du chlore.

Il suffit de remplir l'appareil avec des morceaux d'une pâte formée en gâchant 3 parties de sulfite de calcium avec 1 partie de plâtre; comme liquide, on emploie l'acide sulfurique ordinaire concentré. L'attaque est très régulière; les cubes de plâtre réagissent sans se désagréger.

On peut de même préparer l'oxygène en attaquant par l'acide chlorhydrique (étendre de son volume d'eau l'acide de densité 1,12) des cubes d'une pâte formée de 2 parties de bioxyde de baryum, 1 partie de bioxyde de manganèse, gâchées avec 1 partie de plâtre; le gaz devra être lavé dans une lessive alcaline.

L. B.

Sur la cristallisation des alcalis dans l'alcool:
C. GÖTTIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1907). — Dans des notes

antérieures (*Ibid.*, t. 30, p. 543 et 1094; *Bull.*, t. 40, p. 130), l'auteur a décrit comme hydrates de potasse ou de soude des cristaux déposés au sein de l'alcool plus ou moins concentré, et leur avait attribué des formules à la suite de dosages de l'alcali seulement; il s'aperçoit aujourd'hui que, par distillation, on retire de l'alcool de ces cristaux et que ce sont sans doute des hydro-alcoolates. Il se propose donc de reprendre tout le travail en dosant directement l'eau et l'alcool, pris séparément. Ces produits offraient la propriété de tournoyer à la surface de l'eau avant de se dissoudre; ce phénomène, dû à une différence de tensions capillaires, semble être d'autant plus marqué que la teneur en alcool est plus forte.

L. B.

Sur les hydrates de la baryte et de la strontiane; W. MULLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1628). L'auteur a étudié par sa méthode la tension relative de l'eau combinée dans des hydrates de baryum ou de strontium, renfermant de 1 à $8\text{H}^2\text{O}$ [en sus de $\text{M}(\text{OH})^2$]; deux séries d'expériences ont eu lieu, les unes à la température de 15° , les autres à celle de 70° . Toutes deux ont montré qu'il existe des hydrates définis de strontiane à 1, 2, 7 et $8\text{H}^2\text{O}$, tandis que, pour la baryte, on peut nettement reconnaître un terme de plus ($3\text{H}^2\text{O}$), soit en tout 1, 2, 3, 7 et $8\text{H}^2\text{O}$.

L. B.

Sur les terres et sur l'acide niobique de la fergusonite; G. KRÜSS et L. F. NILSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1676). — Les opérations ont porté sur $3^{\frac{1}{2}}$ de ce minéral rare; 2 kilogrammes provenaient d'Arendal (Norvège), et $1^{\frac{1}{2}}$ d'Ytterby (Suède). On attaquait 400 grammes de fergusonite finement pulvérisée par le bisulfate de potassium dans une grande capsule de platine; la masse fondue fut épuisée par l'eau froide et laissa un résidu formé pour la plus grande partie des acides métalliques. La liqueur fut, d'autre part, précipitée par l'ammoniaque, le précipité recueilli sur des toiles et lavé à l'eau chaude. Ce dernier fut repris par l'acide nitrique et la liqueur fut soumise à l'ébullition pendant plusieurs jours. Le précipité formé, constitué par des acides métalliques, fut réuni à la masse principale de ceux-ci. Ainsi la fergusonite fut scindée en bases et acides qui vont être examinés ci-après.

1. Terres rares de la fergusonite. — La solution nitrique est précipitée par l'acide oxalique; le précipité, lavé soigneusement pour écarter Fe^2O^3 , est séché, calciné, lavé encore une fois, pour

écarter toute trace d'alcalis, et a fourni ainsi 575 grammes de terres pour les provenances d'Arendal et 315 pour celles d'Ytterby. (Ce qui va suivre n'a trait qu'aux terres extraites des échantillons d'Arendal.)

On reprend les terres par l'acide nitrique, on évapore et on calcine jusqu'à ce que le résidu pèse le double des terres employées : on a une masse vitreuse, rougeâtre, partiellement soluble dans l'eau. La partie insoluble, formée de nitrates basiques, pouvait renfermer, outre des traces d'acides métalliques, de fer et de manganèse, principalement des terres à nitrates facilement décomposables, notamment les oxydes de cérium et de thorium. Pour en faire l'analyse, on attaqua par HCl, on évapora à sec, on reprit par l'eau, on filtra pour retenir les acides métalliques, on précipita par l'acide oxalique, on lava et on calcina les oxalates. On reprit encore par l'acide nitrique, ce qui donna une solution jaune, décolorable par l'acide sulfureux, et reprenant sa teinte par ébullition avec PbO^2 . Ayant ainsi prouvé la présence du cérium, on étendit d'eau, ce qui précipita du nitrate céroso-cérique basique ; la liqueur fut traitée de manière à avoir les terres qu'elle renfermait à l'état de sulfates neutres en solution ; celle-ci fut précipitée par le sulfate de sodium de manière à écarter la plus grande partie du cérium. La liqueur filtrée fut précipitée à chaud par l'ammoniaque, le précipité lavé et redissous dans l'acide nitrique, et la solution, après neutralisation, portée à l'ébullition et traitée par l'hyposulfite de sodium ; il ne se précipita que du soufre pur : donc, pas de thorium.

Quant à la portion soluble des nitrates, les auteurs ont pris le poids moléculaire moyen de l'ensemble des terres qu'elle renfermait ; ils ont trouvé $RO = 89,8$, ce qui démontrait la présence prépondérante de l'yttrium (s'il n'y avait pas de scandium). Par la décomposition progressive des nitrates, ils fractionnèrent la masse en 12 portions de moins en moins colorées, qui leur permirent de déceler spectroscopiquement, en outre de l'yttrium, la présence de l'erbium, du samarium, du thulium, puis de diverses terres de la série du didyme, notamment la terre X de M. Soret. La douzième fraction, presque incolore, servit à la recherche du scandium et de l'ytterbium : on l'additionna d'une solution saturée de sulfate de potassium ; il ne se fit aucun précipité, ce qui démontra l'absence du scandium. Ensuite on détermina le poids atomique moyen des métaux contenus dans la solution. On trouva $R''' = 171,9$ et comme $Yb''' = 173$, on conclut à la présence de l'ytterbium.

II. *Acides métalliques de la tergusonite.* — On opéra sur la

moitié environ de la masse totale des acides extraits des 3^e,5 du minéral; on épuisa d'abord la matière à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique étendu bouillant, puis, après neutralisation par l'ammoniaque, on fit digérer la masse à une douce chaleur avec du sulfure d'ammonium, et après lavage, on eut un produit coloré en gris par des sulfures. On fit bouillir encore avec l'acide chlorhydrique étendu, et comme à la suite de ce traitement la matière formait une poudre impalpable, difficile à laver par décantation, on la calcina légèrement pour l'agglomérer, et on la lava encore. Elle fut ensuite traitée par l'acide fluorhydrique concentré; la dissolution se fit assez aisément, presque sans résidu (traces de terres); après filtration, on évapora pour chasser la plus grande partie de la silice; et, à la liqueur, on ajouta du fluorhydrate de potassium qui précipita du fluosilicate, du fluotitanate et de fluotantalate de potassium, tandis que le niobium restait dissous.

Le précipité des fluosels fut repris par l'acide sulfurique, et évaporé en présence d'un excès de celui-ci, pour écarter la silice, et calciné au rouge. La masse, traitée par l'eau froide, fournit un petit résidu qui fut reconnu pour de l'acide tantalique, tandis que la solution précipitait abondamment par l'ammoniaque de l'acide titanique (encore tantalifère).

Quant à la portion soluble (après élimination du fluorure de silicium), elle fut soumise à une série de précipitations partielles par le fluorhydrate de potassium; on fit recristalliser dans l'eau pure chaque dépôt partiel et l'on put reconnaître l'*oxyfluoniobate de potassium* normal $2\text{KFl.NbOF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ découvert par M. de Mari-gnac; ce sel se présentait en minces lamelles soyeuses, à contour irrégulièrement quadrilatère ou hexagonal.

Les auteurs analysèrent l'oxyfluoniobate, déposé chaque fois, afin de reconnaître s'ils avaient affaire à une espèce chimique définie. Pour cela, le sel était attaqué par l'acide sulfurique en excès, on évaporait et on calcinait très doucement pour chasser l'excès d'acide sulfurique, en évitant la formation de niobate de potassium. On séparait alors l'anhydride niobique par lavage et filtration; celui-ci retient toujours de l'acide sulfurique (mais pas de potasse), en sorte qu'il suffit de le calciner et de le peser. D'autre part, la liqueur renfermant le sulfate de potassium fut évaporée et le résidu calciné au sein d'un courant de gaz ammoniac dans un creuset avec couvercle percé de H. Rose. On dosa donc ainsi le potassium du fluosel; le sulfate de potassium avait entraîné une terre d'acide niobique, on fit la correction nécessaire.

Calculant, d'après ces analyses, le poids atomique moyen du

niobium contenu dans le sel, les auteurs trouvèrent successivement pour chacune des portions 1 à 11 les nombres suivants: $R^v = 89,3-90,4-94-97-98-103,3-103,5-117,8-92,3-90,3-65$. Il y avait évidemment des métaux étrangers au niobium, car on a $Nb^v = 94$. Les poids atomiques, inférieurs à 94, s'expliquent par un entraînement de titane, qui a été effectivement décelé par la réaction si sensible de l'eau oxygénée. Quant aux poids atomiques supérieurs à 94, il semblerait à priori qu'ils proviendraient de même d'un mélange de tantale. Cependant les auteurs n'ont pu réussir, même sur la portion pour laquelle $R = 117,8$, à produire le fluotantalate de potassium caractéristique, et, d'autre part, l'analyse spectrale ne leur a pas fourni les raies du tantale. Ils se réservent d'élucider ce point obscur dans une note ultérieure.

III. *Préparation de l'acide niobique pur au moyen de la ferugonite.* — Malgré l'échec dont il vient d'être question, les auteurs ont fait une observation donnant le moyen d'obtenir de l'acide niobique parfaitement exempt de métaux étrangers. Ils remarquèrent que les solutions des fluosels fractionnées comme on l'a dit, se troublaient toutes par une ébullition prolongée; ils pensèrent d'abord que ce fait provenait de la présence du tantale et qu'il se déposait le produit $2(2KFl.TaFl^5).Ta^2O^5$ signalé par M. de Marignac (1), Mais cette hypothèse doit être abandonnée, car le dépôt avait lieu même dans les fractions pour lesquelles $R^v < 94$.

La matière formait un dépôt microcristallin qui se précipitait lorsqu'on faisait bouillir pendant longtemps les solutions, en ayant soin de remplacer l'eau; le dépôt s'élevait à quelques centièmes de la masse totale des fluosels dissous. La substance était facile à laver à l'eau froide, laquelle devenait légèrement opaline. Il est à remarquer que le dépôt cessait au bout d'un certain temps de se

(1) Les auteurs font remarquer ici que cette formule pourrait peut-être être remplacée par la formule beaucoup plus simple $KFl.TaOFI^5$; laquelle conduit à une composition centésimale peu différente, sauf en ce qui concerne le fluor.

	Trouvé Marignac.		Calculé formule Marignac.	Calculé nouvelle formule.
	I.	II.		
Potassium...	12,87	11,54	12,71	12,49
Fluor.....	"	"	21,62	24,27
Oxygène....	"	"	6,50	5,11
Tantale.....	59,40	61,41	59,16	58,13
			100,00	100,00

Ils se proposent de décider la question en faisant un dosage direct du fluor avec le fluoromètre de M. Oettel.

produire; mais si l'on concentrait la liqueur, qu'on recueillit les cristaux d'oxyfluoniobate, en les séparant de leur eau-mère, ceux-ci, redissous dans l'eau, pouvaient par ébullition fournir un nouveau dépôt; ce fait sera expliqué plus loin.

Le dépôt cristallin est soluble dans l'acide fluorhydrique, la solution additionnée d'un peu de KHF_2 donna de grands prismes ayant l'aspect du fluoniobate $2\text{KFl} \cdot \text{NbFl}^3$, et ceux-ci, repris par l'eau chaude, fournirent de nouveaux cristaux, reconnaissables pour de l'oxyfluoniobate, sans mélange de fluotantalate. Le nouveau produit est donc bien un dérivé du niobium, comme il va être prouvé.

L'analyse de l'oxyfluoniobate préparé comme on vient de dire, a donné $\text{Nb} = 93,8$, et celle du fluoniobate 93,96; or le chiffre admis est 94. L'examen spectroscopique n'a décelé ni titane, ni tantale. Enfin, on a procédé à l'analyse du dépôt cristallin lui-même; ce corps séché forme une poudre blanche, qu'on peut sans altération chauffer dans l'air à 110° ; au microscope, on voit de très petits cristaux agrégés. On a dosé non seulement le potassium et le tantale, mais encore le fluor par la méthode de M. Cettel (*Zeits. f. anal. Ch.*, t. 35, p. 505); on a été conduit à la formule $2\text{KFl} \cdot 3\text{NbO}^2\text{Fl}$, soit une combinaison équimoléculaire d'anhydride niobique avec l'oxyfluoniobate ordinaire: $2\text{KFl} \cdot \text{NbOF}^3 \cdot \text{Nb}^2\text{O}^5$. La formation de ce nouveau corps est exprimée par l'équation :



Ce dédoublement, analogue à une saponification, explique pourquoi le dépôt, soluble dans HFl , offre une production limitée, si l'on n'a soin d'éliminer l'acide fluorhydrique au fur et à mesure de sa production.

L. B.

Sur le produit de la réduction du fluoniobate de potassium par le sodium; G. KRÜSS et L. F. NILSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1691). — Les auteurs résument d'abord les travaux de H. Rose (*Pogg. Ann.*, t. 104, p. 312), qui crut obtenir le niobium métallique et en réalité ne recueillit qu'un oxyde NbO , et ceux de M. de Marignac (*Arch. des sc. phys. et nat.*, 1866 et 1868), lequel, en réduisant le fluoniobate de potassium par le sodium, prépara un hydrure de niobium NbH d'une remarquable stabilité. MM. Krüss et Nilson se sont proposé de répéter l'expérience de M. de Marignac, en évitant l'excès de sodium qu'avait employé celui-ci.

On se servit d'un creuset de fer fermant à vis, qui avait déjà

servi à la préparation du glucinium, etc.; on y introduisit une couche de sel marin pur pulvérisé, bien sec, puis un culot de sodium pesant 9^{gr},5; on recouvrit celui-ci de sel marin, ensuite on ajouta 28^{gr},18 de fluoniobate de potassium pur, préparé comme on l'a dit dans le mémoire précédent et enfin une nouvelle couche de sel marin. Le tout fut tassé fortement à coups de marteau par l'intermédiaire d'un mandrin en fer, et le creuset fermé fut porté pendant dix minutes dans un four Perrot chauffé au rouge. La réaction fut très vive, car un peu de sodium transsuda par les joints du bouchon.

Le contenu de l'appareil fut repris par l'eau, ce qui donna lieu à un fort dégagement d'hydrogène; pour modérer la réaction, on remplaça l'eau par l'alcool au début, puis on lava à l'eau chaude et on soumit le résidu à une lévigation. Les parties lourdes furent soigneusement lavées à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séchées à 100°, sans altération. Le rendement ne fut guère que la moitié du rendement théorique; le produit formait une poudre grise submétallique et peu cristalline, un peu hygroscopique. Doucement chauffée, la poudre s'oxyde lentement sans flamme; chauffée plus fort, elle brûle avec étincelles en fournissant de l'anhydride niobique. Inattaquable par les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique étendu, par l'eau régale; aisément attaquable par l'acide sulfurique concentré chaud et les bisulfates alcalins. Par l'acide fluorhydrique concentré, vive attaque avec dégagement d'hydrogène. Chauffée dans un courant de chlore, donne du NbCl⁵, et dans la vapeur de soufre, un sulfure noir de niobium. Dans le gaz chlorhydrique, au rouge, donne simultanément quatre produits chlorurés inégalement volatils: l'oxychlorure blanc, prédominant, le chlorure jaune NbCl³, un enduit jaune et de fines aiguilles blanches, ces deux derniers peu volatils.

L'analyse du produit par combustion et examen de l'oxyde formé montrèrent qu'il était constitué par 77,5 0/0 d'hydrure de niobium, 21,53 d'anhydride niobique et 0,97 d'oxyde ferrique.

Quant aux eaux de lavage, elles renfermaient du niobate de sodium.

Les auteurs ajoutent, en terminant, qu'ils ont déterminé les chaleurs spécifiques moléculaires de l'hydrure de niobium et de l'anhydride niobique; celle du premier décroît avec la température (9,3 de 0° à 100° et 7,9 de 0° à 440°), tandis que, pour le second, l'effet inverse a lieu (31,7 et 36,1). Voir pour plus de détails *Zeits. f. phys. Ch.*

L. B.

Sur le fluogermanate de potassium ; G. KRÜSS et L.-F. NILSON (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1696). — Les auteurs avaient recherché si la fergusonite d'Arendal ne renfermait pas un peu de germanium accompagnant d'autres éléments tétratomiques (Si, Ti, Zr, Sn, Pb, Th); ils avaient pour cela étudié les fluosels potassiques qu'on peut préparer en partant de ce minéral. Quoique leur comparaison n'ait pas encore donné de résultats positifs, voici les observations faites sur deux combinaisons fluorées du germanium bien authentiques.

Le fluorure de germanium se produit aisément lorsqu'on dissout l'oxyde dans l'acide fluorhydrique; si celui-ci est concentré, l'attaque se fait avec dégagement de chaleur. Évaporé avec de l'acide sulfurique, le fluorure laisse un résidu d'oxyde pur. L'analyse a conduit à la formule GeF^{14} .

Le fluogermanate de potassium s'obtient lorsqu'une solution de fluorure de germanium est additionnée de fluorhydrate de potassium; il se fait un précipité gélatineux qui se tasse et cristallise bientôt; recueilli sur un filtre, le sel forme une poudre blanche, douce au toucher et cristalline. Il offre la plus grande ressemblance avec le fluosilicate potassique, sauf que la masse gélatineuse n'offre pas de fluorescence. Comme lui, le sel est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement. Une solution évaporée à froid dans le vide fournit des cristaux en prismes bipyramidés de 2 millimètres de long.

Les cristaux ne sont pas déliquescents; ils sont anhydres, et restent inaltérés lorsqu'on les calcine en rouge. L'analyse a été faite en les évaporant avec de l'acide sulfurique, puis avec du carbonate d'ammonium, et pesant $\text{GeO}^2 + \text{K}^2\text{SO}^4$ formés; elle a conduit à la formule prévue $2\text{KF}^{14}, \text{GeF}^{14}$ ou $\text{K}^2\text{GeF}^{16}$.

Le sel exige pour se dissoudre 184 parties d'eau à 18° et 38,8 seulement à 100°; il prend place, comme solubilité, entre le fluosilicate et le fluostannate. On devra donc, analytiquement, rechercher le germanium dans la portion la moins soluble des fluosels.

La forme cristalline a été déterminée par M. G. Paykull sur des cristaux obtenus par évaporation à froid. Ce sont des prismes hexagonaux, ordinairement tabulaires suivant la base. Formes p , $h^{1/2}$, h^1 , avec le rapport $a : c = 1 : 0,80389$. Double réfraction uniaxe négative. Il est à remarquer qu'il y a isomorphisme avec le fluosilicate d'ammonium.

Les auteurs terminent en faisant observer que les propriétés ci-dessus énoncées sont bien d'accord avec celles que M. Mendé-

léjeff avait prévues pour le fluorure d'ekasilicium et pour son sel potassique. (*Lieb. Ann. Ch. Suppl. t. 8, p. 201.*) L. B.

Sur les acides phosphotungstiques; Fr. KERN-MANN (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1805). — Lorsqu'on ajoute au moins 4 molécules d'acide phosphorique hydraté à une solution renfermant 1 molécule de tungstate de sodium, aucune réaction ne se fait à froid. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, elle se colore en jaune (verdâtre au contact des poussières organiques) et, si l'on évapore à pellicule, elle laisse déposer par refroidissement des cristaux lamellaires gris-verdâtre, qui sont formés d'un mélange des sels de sodium de trois acides complexes particuliers; nous les appellerons A, B et C; l'acide C est très peu abondant. Pour effectuer la séparation de ces trois corps, on transforme en sels de potassium par addition de chlorure de ce métal; les sels séparés de l'eau-mère par expression, sont redissous dans le moins possible d'eau chaude; la liqueur laisse déposer par refroidissement le sel C en petites aiguilles jaune pâle. L'eau-mère, additionnée d'un peu d'acide nitrique et de quelques gouttes de brome, devient d'un jaune pur; si l'on y ajoute encore du chlorure de potassium et qu'on fasse recristalliser le dépôt, on recueille, d'une part, des prismes raccourcis, vraisemblablement anorthiques, d'une couleur jaune-citron, formés par le sel A, et d'autres cristaux d'aspect hexagonal, constitués par une combinaison moléculaire des sels A et B. Cette combinaison est du reste instable et se détruit spontanément; le dépôt A s'accroît, tandis que B reste en solution. L'évaporation de l'eau-mère fournit le sel B en gros octaèdres d'aspect clinorhombique, presque incolores.

Si l'on emploie un grand excès d'acide phosphorique dans la préparation, le rendement en A augmente; inversement, si l'on emploie moins de 4 molécules de PO^4H^3 pour 1 de Na^3TuO^4 , c'est B qui prédomine. On peut, du reste, passer de B en A, comme il suit: la solution de B est portée à l'ébullition et additionnée de carbonate de potassium, jusqu'à décoloration presque entière, on l'acidule alors fortement par l'acide nitrique, puis on filtre et on ajoute du chlorure de potassium; il se dépose alors le sel A.

Acide α -phospholutéotungstique $\text{H}^3\text{PTu}^3\text{O}^{33} + x\text{H}^2\text{O}$. — C'est l'acide A; il n'a pu encore être préparé qu'en décomposant le sel d'argent à froid, par la quantité rigoureusement équivalente d'acide chlorhydrique; on l'obtient ainsi en solution incolore très acide. Si on cherche à l'évaporer, même à froid, celle-ci se colore en jaune et, si elle est assez concentrée, se prend en masse cristal-

line; il s'est fait un anhydride partiel tribasique, par perte de H^2O : ce corps n'est autre que l'acide B. Dans cette déshydratation, le noyau phosphotungstique reste inaltéré. L'analyse a donné 8,075 TuO^3 pour 1 H^3PO^4 .

Acide α -anhydropospholutéotungstique $H^3PTu^8O^{28} + 16H^2O$. — C'est l'acide B à sels jaunes; pour l'obtenir, on traite son sel potassique par l'acide fluosilicique, ou son sel d'argent par l'acide chlorhydrique, ou son sel d'ammonium par l'eau régale, ou encore on déshydrate par évaporation l'acide A. Beaux cristaux jaune-citron, tables d'aspect hexagonal, non efflorescentes, fondant à la chaleur de la main dans leur eau de cristallisation, solubles à froid dans un huitième de leur poids d'eau.

En saturant cet acide par des carbonates ou par des oxydes hydratés, on obtient ses divers sels, tous solubles, à l'exception du sel mercurieux, très stables, non décomposables même par les acides forts.

Suit l'analyse de l'acide desséché.

Sels de l'acide B. — Le sel de *potassium* $K^3PTu^8O^{28} + 20$ ou $21H^2O$ forme de grands prismes raccourcis, altérables à l'air, vraisemblablement anorthiques, isomorphes avec le sel d'ammonium.

Le sel de *baryum* forme des agrégats de petites lamelles groupées, inaltérables à l'air. Le sel ammoniacobarytique en $BaAzH^4$ a le même aspect; se prépare en ajoutant AzH^4Cl à la solution du précédent.

Le sel d'*ammonium* $(AzH^4)^3PTu^8O^{28} + 20H^2O$ s'obtient en ajoutant du sel ammoniac aux sels potassique ou sodique. Grands prismes d'apparence anorthique, mesurés provisoirement par l'auteur (voir le mémoire original pour les angles; la figure rappelle le bichromate de potassium).

Le sel d'*argent* $Ag^3PTu^8O^{28} + 20H^2O$ forme de petits cristaux qui semblent isomorphes avec les sels de potassium ou d'ammonium.

Sels de l'acide A. — On dissout le sel B de potassium dans l'eau bouillante, on ajoute goutte à goutte une solution étendue de bicarbonate de potassium, jusqu'à décoloration presque entière, et par refroidissement il se dépose de petits cristaux blancs, très peu solubles à froid.

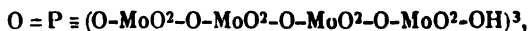
Le sel d'*argent* constitue un précipité jaunâtre et s'obtient par double décomposition.

Le sel d'*ammonium* forme des tables brillantes, incolores, peu solubles.

Le sel de *plomb* ressemble à celui d'argent; l'ébullition avec une solution de K^2SO^4 ne le décompose qu'à moitié; il se fait un sel soluble plombico-potassique.

Les sels A à base d'alcalis, traités par l'acide chlorhydrique étendu et froid, ne se colorent pas; si l'on ajoute alors du chlorure de potassium, il se dépose un sel acide A cristallin, que l'eau décompose en sels neutres A et B, à molécules égales. L. B.

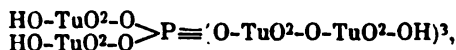
Sur la structure de quelques acides minéraux complexes et sur une méthode analytique de séparation des acides phosphorique et tungstique; Fr. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1811). — L'auteur propose pour l'acide phosphomolybdique de M. Debray, la formule de structure



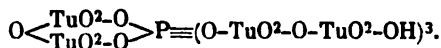
pour l'acide phosphotungstique de M. Scheibler, la formule



pour son acide $\tilde{A}$ (α -hydrophospholutéotungstique) et pour son acide B, anhydride de A (α -anhydrophospholutéotungstique), les formules



et



Ces deux dernières formules rendent compte suffisamment bien des réactions. (Voir le mémoire précédent.)

L'auteur décrit ensuite la méthode d'analyse employée pour ses acides phosphotungstiques: les produits étaient traités par la soude caustique en excès (ébullition pendant une demi-heure avec une solution de celle-ci); il y avait dédoublement en phosphate et en tungstate, sans résidu. On ajoutait alors à la solution de la mixture ammoniaco-magnésienne, pour précipiter et doser l'acide phosphorique; la liqueur filtrée était évaporée au bain-marie; le résidu, traité par l'acide chlorhydrique concentré bouillant, par l'eau, puis par une solution de nitrate d'ammonium acidulée par l'acide nitrique, lavé, a été calciné et pesé. L. B.

Sur la teneur en oxygène de l'air atmosphérique; W. HEMPEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1864). — Ce mémoire renferme l'indication d'une longue série de dosages

d'oxygène dans l'air pris près de Dresde, effectués par l'auteur depuis 1884 au moyen du pyrogallol. Des tableaux étendus donnent jour par jour les résultats de l'auteur du 1^{er} avril au 15 mai 1886, en regard de ceux qu'avaient trouvés aux mêmes dates MM. Sparre-Schneider (même méthode), à Tromsø (Norvège); Pusinelli (*id.*), à Para (Brésil); Kreusler (oxydation du cuivre), à Poppelsdorf, près Bonn; Morley (combustion eudiométrique), à Cleveland (Etats-Unis). La moyenne de toutes ces mesures a été 20,93 0/0 d'oxygène (écarts maxima $\pm 0,07$).

L. B.

Analyse de quelques eaux fluviales du bassin du Rio de la Plata; R. SCHOELLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1784).

QUANTITÉS RAPPORTÉES à 1000 grammes d'eau.	RIO DE LA PLATA. Puisé au plus profond du fleuve le 25 juillet 1886, près Buenos-Aires.	URUGUAY. Puisé le 20 avril 1886, à 3 heures, en aval de Froy Bentos.	RIO NEGRO. Puisé le 20 novembre 1886, en amont de Mercedès.
Substances organiques.....	0,09	0,052	0,075
Résidu séché à 180°.....	0,3075	0,087	0,1394
Perte au feu.....	0,026	0,0248	0,034
Résidu après calcination.....	0,1815	0,0622	0,1054
Soude anhydre.....	0,0691	0,0053	0,01816
Chaux.....	0,0107	0,0093	0,03281
Magnésie.....	0,00486	0,0032	0,00431
Anhydride sulfurique.....	0,03065	0,0034	0,00135
Silice.....	0,0223	0,0294	0,0286
Chlore.....	0,0373	0,0034	0,00583
Anhydride azotique.....	0,0126	»	Traces.
Anhydride azoteux.....			0,00224
Oxyde ferrique.....	0,0099	0,0008	0,002
Alumine.....		0,0018	
Anhydride carbonique combiné....	0,0175	0,0105	0,03771
			Traces P ² O ⁵ .
	0,2153	0,0671	0,13301

L. B.

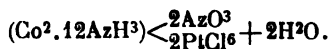
Sur les sels lutéocobaltiques; S. M. JØRGENSEN [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2), t. 33, p. 417-449]. — Nitrate lutéocobaltique $(\text{Co}^{3.12}\text{AzH}^3)6\text{AzO}^3$. Ce sel a été décrit par Frémy; l'auteur a indiqué (*Bull.*, t. 30, p. 311) un procédé permettant de le préparer facilement. Il se dissout à la température ordinaire

dans 60 parties d'eau, et est reprécipité de cette solution par l'acide nitrique, en lamelles ou en aiguilles, suivant la concentration de l'acide.

Sa solution donne des précipités cristallins par l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'iodure de potassium, le chloromercure de sodium, l'oxalate d'ammonium, le phosphate disodique, le pyrophosphate de sodium, le dithionate de sodium, le chromate de potassium, le ferro- et le ferri-cyanure de potassium, le cobalti- et le chromi-cyanure de potassium.

Nitro-sulfate lutécobaltique $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3) < \frac{2\text{AzO}^3}{2\text{SO}^4}$. — On l'obtient en précipitant une solution aqueuse du nitrate par 2 molécules d'acide sulfurique dilué : il ressemble entièrement au nitrosulfate lutéochromique (voy. *Bull.*, t. 44, p. 203).

Nitro-chloroplatinate lutécobaltique



— On dissout 2 grammes de nitrate dans 400 centimètres cubes d'eau, additionnés de 100 centimètres cubes d'acide nitrique à 6,3 0/0; on filtre la solution et on y ajoute une dissolution de 4-5 grammes de chlorure de platine dans 200 centimètres cubes d'eau. On obtient ainsi un précipité, tout à fait semblable au sel chromique correspondant.

Chlorure lutécobaltique $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^6$. — On évapore une solution du nitrate avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que tout l'acide nitrique ait disparu, et on fait recristalliser dans l'eau. Ce sel présente les mêmes réactions que le nitrate.

Chloroplatinates lutécobaltiques: A. $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)3\text{PtCl}^6 + 6\text{H}^2\text{O}$. — On dissout 2 grammes de chlorure lutécobaltique dans 500 centimètres cubes d'eau, puis 12 grammes de chloroplatinate de sodium dans 500 centimètres cubes d'eau, on chauffe les deux solutions à 70°, et on les mélange : on voit se former immédiatement un précipité de lamelles quadratiques rougeâtres, qui se transforment rapidement en courtes lamelles hexagonales d'un jaune brun, répondant à la formule ci-dessus.

B. $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^3.2\text{PtCl}^6 + \text{H}^2\text{O}$. — On dissout 2 grammes de chlorure lutécobaltique dans 400 centimètres cubes d'eau tiède additionnée de 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 3,5 0/0, puis 4 grammes de chlorure platinique dans 200 centimètres cubes d'eau tiède, et on mélange les deux solutions. On

obtient immédiatement un précipité d'aiguilles brillantes, qui, après lavage à l'alcool et dessiccation à 100°, répondent à la formule ci-dessus. Traité par l'eau, ce sel perd du chlorure lutécobaltique et se convertit en sel A.

C. $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^4.\text{PtCl}^6 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On l'obtient en abandonnant le sel B avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, tant que celui-ci dissout du chlorure de platine, et en lavant ensuite à l'alcool. Il se présente en petits prismes ou en lamelles rhombiques. L'eau le décompose et le convertit successivement en sel B, puis en sel A.

Chloromercurates lutécobaltiques: A. $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Cl}^4.2\text{HgCl}^2$. — On dissout le chlorure lutécobaltique dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et on précipite par 2 molécules de chlorure mercurique en solution aqueuse : il se fait immédiatement un précipité cristallin orangé, qu'on lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool, et qu'on sèche à l'air. Ce sel se décompose par l'action de l'eau bouillante, en donnant naissance au sel B décrit ci-après.

B. $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)6\text{HgCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. — On dissout le chlorure lutécobaltique dans l'acide chlorhydrique dilué, on ajoute à la solution 6 molécules de chlorure mercurique, et on chauffe le tout au bain-marie pendant quelque temps : il se dépose par le refroidissement de longues aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide.

Bromure lutécobaltique $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Br}^6$. — Le meilleur procédé de préparation consiste à traiter l'hydrate lutécobaltique par l'acide bromhydrique. Il cristallise en lamelles rhombiques. Sa solution fournit immédiatement des précipités cristallins par l'acide sulfurique dilué, les bromures de platine et d'or, le chlorure d'or, le dithionate de sodium ; elle donne par l'acide hydrofluosilicique un trouble laiteux, et le mélange finit par laisser déposer des octaèdres microscopiques de couleur chamois.

Bromo-sulfate lutécobaltique $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Br}^2\text{SO}_4$. — On dissout 2 grammes de bromure lutécobaltique dans 100 centimètres cubes d'eau, additionnés de 10 centimètres cubes d'ammoniaque, on filtre, et on ajoute une solution de 1 gramme de sulfate d'ammoniaque dans 10 centimètres cubes d'eau froide : au bout de vingt-quatre heures, on recueille un précipité d'un brun jaunâtre, formé d'octaèdres microscopiques ; on purifie par lavages à l'ammoniaque et à l'alcool.

Bromoplatinate lutécobaltique $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3) < \frac{\text{Br}^3}{2\text{PtBr}^3} + 2\text{H}^2\text{O}$.

— On dissout 2 grammes de bromure lutécobaltique dans 100 centimètres cubes d'eau, et on y ajoute une solution de 4^{gr},5 de bromoplatinate de sodium dans 100 centimètres cubes d'eau : le précipité qui se forme est immédiatement séparé des eaux-mères et soumis à une cristallisation dans l'acide bromhydrique très dilué. On obtient finalement de longues aiguilles brillantes, ayant l'aspect de l'acide chromique.

Iodure lutécobaltique $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3)\text{I}^6$. — Le meilleur procédé de préparation consiste à traiter l'hydrate lutécobaltique par l'acide iodhydrique. Ce sel est moins soluble que le bromure, auquel il est analogue par la plupart de ses réactions.

Sulfate lutécobaltique $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3)_3\text{SO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$. — Le chlorure lutécobaltique est trituré avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, et l'hydrate ainsi obtenu est neutralisé par l'acide sulfurique : on n'a plus qu'à évaporer pour obtenir des prismes d'un jaune brunâtre, ayant la composition ci-dessus. La solution de ce sel donne des précipités cristallins par l'iodure de potassium, le chlorure de platine, l'acide hydrofluosilicique, le chlorure et le bromure d'or, le dichromate de potassium.

Sulfo-chloraurate lutécobaltique $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3) < \frac{2\text{SO}^4}{2\text{AuCl}^4}$. — Prismes microscopiques orangés, obtenus en précipitant par le chlorure d'or une solution de sulfate lutécobaltique dans l'acide sulfurique dilué.

Sulfo-bromaurate lutécobaltique $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3) < \frac{2\text{SO}^4}{2\text{AuBr}^4}$. — Même préparation que pour le sel précédent. Précipité brillant, de couleur bronzée, formé d'aiguilles et de lamelles rectangulaires.

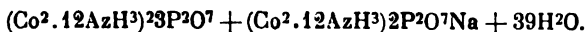
Orthophosphates lutécobaltiques : A. *Phosphate neutre* : $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3)_2\text{PO}^4 + 8\text{H}^2\text{O}$. — On dissout le nitrate lutécobaltique dans l'eau chaude, et on y ajoute un peu d'ammoniaque, puis une solution de sel de phosphore : le sel se dépose en aiguilles dorées et brillantes.

B. *Phosphate monacide* $(\text{Co}^3.12\text{AzH}^3)_3\text{PO}^4\text{H} + 4\text{H}^2\text{O}$. — Une solution aqueuse de chlorure lutécobaltique est additionnée d'un peu d'acide acétique, puis de phosphate disodique : on obtient ainsi un précipité cristallin jaunâtre, formé de prismes microscopiques.

Pyrophosphates lutécobaltiques. — Les sels lutécobaltiques donnent, lorsqu'on les traite à froid par 2 molécules de pyrophos-

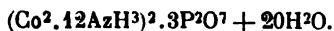
phate de sodium, un précipité cristallin jaune et brillant, ayant pour composition $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)2\text{P}^2\text{O}^7\text{Na} + 23\text{H}^2\text{O}$. Lavé avec de l'eau à la température de 80-85°, ce sel perd du pyrophosphate de sodium et se convertit en un nouveau composé ayant pour formule $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)3\text{P}^2\text{O}^7 + 20\text{H}^2\text{O}$.

Si l'on traite une solution de chlorure lutéocobaltique par 2 molécules de pyrophosphate de sodium, à la température de 80-85°, le précipité qui prend naissance a pour composition



Si l'on soumet l'un quelconque des sels précédents à des lavages avec de l'acide acétique à froid, on obtient pour résidu un sel complètement insoluble, ayant pour formule $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)2\text{P}^2\text{O}^7\text{H}^2$.

Enfin, en précipitant une solution étendue de nitrate lutéocobaltique par du pyrophosphate de potassium pur, et en lavant à l'eau froide le précipité ainsi formé, on obtient des lamelles hexagonales mal formées, ayant pour composition



Cobalticyanure lutéocobaltique $(\text{Co}^2.12\text{AzH}^3)\text{Co}^2\text{Cy}^{12}$. — Une solution chlorhydrique de nitrate lutéocobaltique, chauffée au bain-marie et additionnée de cobalticyanure de potassium, fournit par le refroidissement un dépôt de prismes brunâtres, ayant cette composition.

AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action du chlore sur les sulfocyanates organiques ; J. W. JAMES (*Journ. f. prakt. Ch.* (2) t. 35, p. 459-465). — *Sulfocyanate de méthyle*. — Lorsqu'on soumet le sulfocyanate de méthyle à l'action d'un courant lent de chlore, à basse température, le liquide se colore en jaune, et perd de l'acide chlorhydrique : si l'on arrête l'action du chlore lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, et que l'on abandonne le produit à lui-même pendant quelques heures, on observe un dépôt abondant de chlorure cyanurique. Les eaux-mères d'où se sont déposés les cristaux de chlorure, se scindent par la distillation en trois fractions bouillant l'une à 70-75°, la seconde à 148-150°, le troisième au-dessus de 200°.

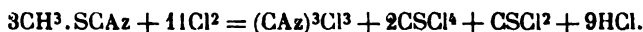
La fraction 70-75° est un mélange de tétrachlorure de carbone

CCl^4 (1 mol.) et de chlorure de thiocarbonyle CSCl^2 (2 mol.). Abandonnée à elle-même pendant quelques jours, elle laisse déposer des cristaux fusibles à 115° , qui constituent le chlorure de thiocarbonyle polymère (CSCl^2)_n obtenu par Rathke dans l'action du chlore sur le sulfure de carbone.

La fraction $148-150^\circ$ est un liquide jaune clair, ayant pour formule CSCl^4 : l'auteur donne à ce composé le nom de tétrachlorure de thiocarbonyle.

Enfin la fraction bouillant au-dessus de 200° est constituée par du chlorure cyanurique impur.

L'action du chlore sur le sulfocyanate de méthyle peut donc être exprimée par l'équation



Lorsqu'on soumet le chlorure de thiocarbonyle à l'action d'un courant lent de chlore, on le transforme peu à peu en tétrachlorure CSCl^4 . Celui-ci, traité lui-même par le chlore à reflux, donne un mélange de tétrachlorure de carbone et de chlorure de soufre :



Ainsi se trouvent expliqués les résultats obtenus par Riche dans l'action du chlore sur le sulfocyanate de méthyle : on sait que ce chimiste avait isolé comme produits principaux le chlorure cyanurique, le chlorure de soufre et le tétrachlorure de carbone.

L'auteur a commencé l'étude de l'action de l'alcool sur le tétrachlorure de thiocarbonyle : il a pu isoler un liquide huileux jaune ayant pour composition CS^2Cl^3 , et un composé bouillant à 126° et répondant à la formule $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$.

AD. F.

Sur les acides sulfocyanique et cyanique libres, et sur leurs combinaisons avec les éthers et avec les alcools ; P. KLASON [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 33, p. 400-413]. — *Acide sulfocyanique*. — L'auteur s'est proposé de préparer l'acide sulfocyanique pur et anhydre. Il a tout d'abord tenté de l'obtenir par l'action du gaz chlorhydrique sur le sulfocyanate de potassium, mais ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre, même à 100° . — L'action du gaz chlorhydrique sur le sulfocyanate d'ammonium en fusion a fourni du sulfure de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'acide persulfocyanique, de l'acide dithiocyanique, enfin de la mélamine et du sel ammoniac. — L'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfocyanate de mercure ne fournit que des traces d'acide sulfocyanique ; le gaz chlorhy-

drique, en décomposant le sulfocyanate de mercure donne une combinaison d'acide sulfocyanique et d'acide chlorhydrique.

Le seul procédé qui ait conduit au but est la distillation fractionnée, dans le vide, d'une solution aqueuse d'acide sulfocyanique à 10 0/0. Si l'on a soin de dessécher les vapeurs qui se dégagent, en les faisant passer sur du chlorure de calcium, et de les recueillir ensuite dans un bon mélange réfrigérant, on obtient un liquide jaunâtre, qui, aussitôt qu'on le retire du mélange réfrigérant, se transforme avec dégagement de chaleur en une matière jaune, amorphe. Cette transformation est tout à fait comparable à la polymérisation de l'acide cyanique, en cyamélide.

Quant à la préparation de l'acide sulfocyanique aqueux, le procédé le plus avantageux consiste à décomposer le sulfocyanate de baryum par l'acide sulfurique dilué. Une solution à 10 0/0 se conserve assez bien ; mais si l'on dépasse cette concentration, elle se décompose lentement à la température ordinaire, avec formation d'acides cyanhydrique et persulfocyanique. Une solution à 5 0/0 est stable à la température ordinaire.

L'acide sulfocyanique ne paraît pas former avec l'eau d'hydrate défini, comme le font les hydracides ; il se comporte plutôt vis-à-vis de ce liquide comme l'acide cyanhydrique, en donnant une combinaison qui se dissocie par la distillation.

Acide sulfocyanique et éther $\text{CAzSH} + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$. — On dissout du sulfocyanate d'ammonium dans son poids d'eau, on y ajoute la quantité équivalente d'acide sulfurique préalablement étendu de deux fois son poids d'eau et on agite le tout avec un excès d'éther. Ce liquide se charge de la majeure partie de l'acide sulfocyanique. Si l'on soumet à la distillation la solution étherée d'acide sulfocyanique, on peut recueillir à 79° un liquide incolore, ayant une densité de 0,9201 et présentant une composition constante, exprimée par la formule $\text{CAzSH} + 1,4\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} + 0,6\text{H}^2\text{O}$. Abandonné à lui-même, ce liquide ne tarde pas à laisser déposer de l'acide persulfocyanique ; soumis à la distillation dans le vide, il fournit à la température de 30° un liquide représentant une combinaison à molécules égales d'acide sulfocyanique et d'éther, plus de l'eau qu'on peut éliminer par dessiccation sur le chlorure de calcium : la combinaison anhydre ainsi obtenue est un liquide très réfringent, incolore, insoluble dans l'eau, fumant à l'air. Abandonnée à elle-même, elle laisse déposer de l'acide persulfocyanique. Elle bout dans le vide à 50°, mais en se dissociant, comme l'indique la détermination de la densité de vapeur.

Acide sulfocyanique et alcool méthylique $\text{CAzSH} + 2\text{CH}^4\text{O}$. — On traite par le gaz chlorhydrique du sulfocyanate d'ammonium en suspension dans de l'alcool méthylique absolu, et on distille le produit dans le vide, en ayant soin de refroidir le récipient à -18° . On recueille ainsi vers 25° un liquide incolore, ayant la composition ci-dessus. Ce composé est instable, et se détruit spontanément à la température ordinaire.

Acide sulfocyanique et alcool éthylique $\text{CAzSH} + 2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$. — Même préparation. Cette combinaison bout dans le vide vers 35° .

Acide sulfocyanique et alcool isoamylique $\text{CAzSH} + 3\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$. — On épuise une solution aqueuse d'acide sulfocyanique par l'alcool amylique, et on distille dans le vide : la combinaison ci-dessus passe vers 54° .

Acide cyanique et éther. — Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique dilué une solution aqueuse de cyanate de potassium, en présence d'éther, l'éther dissout une notable quantité d'acide cyanique. En soumettant ce liquide à la distillation, on constate que le point d'ébullition monte peu à peu jusqu'à 70° . D'autre part, si l'on abandonne à elle-même la solution éthérée d'acide cyanique, elle ne tarde pas à laisser déposer du cyanate d'ammoniaque.

AD. F.

Sur la condensation de l'aldéhyde butyrique normale ; G.-A. RAUPENSTRAUCH (*Mon. f. Chem.*, t. 8, p. 108-120). — L'aldéhyde butyrique normale a été préparée en soumettant à la distillation sèche un mélange en proportions moléculaires de butyrate et de formiate de calcium, et en soumettant le produit ainsi obtenu à une rectification au thermomètre : elle bout à $70-80^\circ$.

On peut condenser deux molécules d'aldéhyde butyrique en une seule, avec élimination d'eau, soit au moyen de l'acétate de sodium, soit au moyen de la soude caustique. Si l'on emploie le premier de ces réactifs, on chauffe pendant trente heures à 100° volumes égaux d'aldéhyde et d'une solution saturée d'acétate de sodium ; on distille au bain-marie pour chasser l'aldéhyde non altérée, et on continue à distiller dans un courant de vapeur d'eau : on recueille ainsi un liquide huileux, qu'on n'a plus qu'à recueillir et à fractionner. On obtient de meilleurs rendements avec la soude caustique. A cet effet, on chauffe pendant deux heures à 40° un mélange de 35 grammes d'aldéhyde, 600 grammes d'eau et 35 grammes d'une lessive de soude à 10 0/0 ; on abandonne le produit à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures,

puis on la neutralise par l'acide sulfurique, et on distille comme précédemment dans un courant de vapeur d'eau. Quel que soit l'agent de condensation employé, on obtient finalement un liquide incolore, huileux, presque insoluble dans l'eau, bouillant à 172-173° (corr.). Ce corps répond à la formule $C^8H^{14}O$; il réduit le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir et se combine avec la phénylhydrazine; il ne se combine pas au bisulfite de sodium; enfin, il paraît fixer à 0° deux atomes de brome: c'est donc une aldéhyde non saturée. L'auteur lui attribue, d'après les travaux de Lieben et Zeisel sur la condensation des aldéhydes, la formule de structure

$$CH^3-CH^2-C \begin{array}{l} \swarrow CHO \\ \searrow CH-(CH^2)^2-CH^3 \end{array}$$

Traitée par la limaille de fer et l'acide acétique, l'aldéhyde précédente donne un mélange d'aldéhyde saturée correspondante, et d'alcools saturé et non saturé. On a pu isoler l'aldéhyde saturée $C^8H^{16}O$ à l'état de pureté à peu près complète, en utilisant la propriété qu'elle offre de former avec le bisulfite de sodium une combinaison cristallisée: régénérée de cette combinaison, elle se présente sous la forme d'un liquide huileux, bouillant à 160-162° (non corr.); elle réduit le nitrate d'argent ammoniacal avec formation de miroir, et ne se combine pas au brome. Oxydée par le mélange chromique à la température ordinaire, elle donne une trace d'un composé acétonique, insoluble dans l'eau, et un acide volatil avec l'eau, soluble dans l'eau, dont le sel d'argent paraît avoir pour formule $C^8H^{15}O^2Ag$.

Quant au mélange des deux alcools saturé et non saturé provenant de l'hydrogénation de l'aldéhyde, il se présente sous la forme d'un liquide huileux, bouillant entre 178 et 215°, d'où l'on n'a pas réussi à isoler de composé nettement défini: il se combine avec le brome, et donne par l'action de l'anhydride acétique une huile bouillant entre 180 et 230°, qui renferme une quantité d'acide acétique correspondant à un mélange des deux éthers $C^8H^{15}O$, $C^8H^{16}O$ et $C^8H^{17}O$, $C^8H^{18}O$.

AD. F.

Sur les dérivés chlorés des acides crotoniques;
J. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1008). — Lorsqu'on fait passer un courant rapide de chlore dans une solution sulfocarbonique de l'acide crotonique solide, il se produit l'acide α - β -dichlorobutyrique solide, qu'on obtient à l'état de masse cristalline par évaporation du dissolvant. On le sépare par filtration de l'huile qu'il retient; on le purifie par cristallisation dans l'éther, dans

lequel il est très soluble; on obtient de grands prismes incolores, fusibles à 62,5-63°, répondant à la formule $C^4H^6Cl^2O^2$.

Si on neutralise l'acide par la soude, et qu'on ajoute encore le double de la quantité de soude employée, il se produit, à la température ordinaire, la réaction suivante :



La liqueur acidifiée abandonne à l'éther un nouvel *acide α -chlor. isocrotonique*, mélange de l'acide α -chlorocrotonique déjà connu, lorsque la réaction s'est passée à chaud; on sépare facilement ces deux acides en profitant de ce que le sel de potassium du second est à peine soluble dans l'alcool absolu même chaud, tandis que le sel de potassium du premier est très soluble à froid dans ce dissolvant.

Le nouvel acide α -chlorisocrotonique fond à 66,2-66°,5; il cristallise dans l'eau en aiguilles, et est le plus soluble des quatre acides chlorocrotoniques; son *sel de potassium* se dépose de sa solution dans l'alcool absolu chaud sous la forme d'aiguilles soyeuses, groupées concentriquement. Le sel de potassium de l'acide α -chlorocrotonique préparé au moyen du butyrochloral cristallise en lames nacrées, par refroidissement de sa solution dans l'alcool à 80 ou 90 0/0; l'acide pur fond à 99-99°,5.

L'action du chlore sur l'acide isocrotonique liquide fournit, à côté d'une petite quantité d'acide α - β -dichlorobutyrique solide, de l'*acide iso- α - β -dichlorobutyrique* liquide, qu'un excès de soude transforme, même à froid, en acide α -chlorocrotonique fusible à 99-99°,5. Il se forme en même temps de l'acide α -chlorisocrotonique, dont la proportion dépend de la quantité d'acide α - β -dichlorobutyrique solide présent dans le produit initial, et un autre acide sirupeux.

En chauffant à l'ébullition la solution aqueuse des sels alcalins neutres de l'acide α - β -dichlorobutyrique solide, on obtient l' *α -chlorisopropylène*, bouillant à 33,2-35°,5, isomère géométrique de l' α -chloropropylène bouillant à 35-36° et déjà connu. Il se forme en même temps de l'acide α -chlorocrotonique, l'acide sirupeux mentionné plus haut et de l'aldéhyde propylique. L'acide α - β -dichlorobutyrique liquide, préparé au moyen de l'acide isocrotonique, donne, d'une manière analogue, le chloropropylène bouillant à 35-36°.

A. FB.

Sur l'acide chanvroléique (II); K. HAZURA (*Mon. f. Chem.*, t. 8, p. 147-156). — L'acide chanvroléique, traité en solu-

tion acétique par un courant de chlore à la température de 0°, fournit un liquide sirupeux, de saveur sucrée, d'où l'on n'a pas isolé de composé défini.

Soumis en solution alcoolique à l'action du chlorure d'iode, l'acide chanvroléique donne un produit d'addition, liquide huileux, qui réagit sur l'oxyde d'argent pour fournir un composé sirupeux dont l'étude n'est pas achevée.

Lorsqu'on traite une solution acétique d'acide chanvroléique par le brome, à la température de — 10°, on obtient un produit d'addition, le *tétrabromure d'acide chanvroléique* $C^{18}H^{32}Br^4O^2$; si l'on opère à 0°, on obtient un mélange de ce composé avec le *tétrabromure d'acide dibromochanvroléique* $C^{18}H^{30}Br^6O^2$; enfin si l'on opère à + 8°, c'est ce dernier produit qui se forme en plus forte proportion. L'action du brome sur des solutions éthérées ou alcooliques fournit également un mélange de ces deux dérivés.

Le tétrabromure d'acide chanvroléique se présente en lamelles nacrées, fusibles à 114-115°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'acide acétique, le chloroforme, la benzine, l'éther, l'alcool. La plupart de ses sels sont insolubles dans l'eau, à l'exception des sels alcalins; tous sont insolubles dans l'éther.

Le tétrabromure d'acide dibromochanvroléique cristallise en aiguilles microscopiques fusibles à 177°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme et la benzine.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant (amalgame de sodium en solution alcaline, zinc et acide acétique, étain et acide chlorhydrique), le tétrabromure d'acide chanvroléique régénère l'acide chanvroléique.

L'analyse des dérivés bromés précédents conduit à attribuer à l'acide chanvroléique la formule $C^{18}H^{32}O^2$, et non plus $C^{16}H^{30}O^2$, comme on l'avait fait dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 46, p. 674). En reprenant l'étude de l'acide sativique, décrit dans le même mémoire, l'auteur a été conduit à modifier également sa formule; l'acide sativique a pour composition $C^{18}H^{36}O^6$. Traité par l'anhydride acétique en excès, il fournit un dérivé huileux dont la composition est $C^{18}H^{32}O^2(OC^2H^3O)^4$. L'acide sativique est donc vraisemblablement un acide tétraoxystéarique.

AD. F.

Sur les acides oléiques siccatifs (III); K. HAZURA et A. FRIEDREICH (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 156-165). — *Acides oléiques des huiles de pavot et de noix.* — Oxydés par le perman-

ganate de potassium en solution alcaline, ces deux acides donnent de l'*acide sativique* $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$.

Traités en solution acétique par le brome, ils fournissent les mêmes produits que l'acide chanvroléique, savoir : un *tétrabromure* $C^{18}H^{30}Br^4O^2$ fusible à 114-115°, et un *tétrabromure dibromé* $C^{18}H^{30}Br^6O^2$ fusible à 111-112°.

Ces deux réactions conduisent à admettre que les acides oléiques des huiles de pavot et de noix sont identiques entre eux et identiques également avec l'acide chanvroléique.

Acide linoléique. — Traité en solution alcaline par une solution étendue de permanganate de potassium, il se convertit en *acide sativique* $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$.

Soumis à l'action du même réactif en solution plus concentrée, il donne un produit fusible à 188°, auquel un des auteurs avait attribué, dans un mémoire antérieur, la composition $C^{18}H^{36}O^7$ et donné le nom d'*acide linusique*. En purifiant ce composé par des cristallisations dans l'alcool, on est parvenu à le scinder en deux corps : l'un, fusible à 162°, n'est autre que l'*acide sativique* $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$; l'autre, fusible à 203°, répond à la formule $C^{18}H^{36}O^8$ et prendra désormais le nom d'*acide linusique*.

L'acide linusique cristallise en petites aiguilles microscopiques. Traité par l'anhydride acétique en excès, il fournit un dérivé huileux, ayant pour composition $C^{18}H^{30}O^2(OC^2H^3O)^6$. Par réduction au moyen d'acide iodhydrique, l'acide linusique semble se transformer en acide stéarique.

Oxydé en solution alcaline par un excès de permanganate de potassium concentré, l'acide linoléique donne de l'*acide azélaïque* $C^9H^{16}O^4$, fusible à 104°.

Traité en solution acétique par un excès de brome à la température de 0°, l'acide linoléique donne un dérivé solide, fusible à 177-178°, ayant pour formule $C^{18}H^{30}Br^6O^2$, et paraissant identique avec le tétrabromure d'acide dibromochanvroléique; il fournit en même temps un dérivé huileux dont la composition n'a pas été établie.

La réduction du dérivé bromé fusible à 177-178° paraît fournir un acide de la série $C^*H^{2n-6}O^2$, que l'oxydation par le permanganate transformerait en acide linusique.

AD. F.

Contribution à l'histoire des acides oxystéariques de différentes provenances ; C. MICHAEL et A. SAYTZEFF [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 35, p. 369-391]. — L'un des auteurs a fait connaître (*Bull.*, t. 40, p. 675) un acide oxystéa-

rique, qui prend naissance par l'action de l'oxyde d'argent sur l'acide iodostéarique, dérivé lui-même de l'acide dioxystéarique que l'on obtient en oxydant l'acide oléique au moyen du permanganate de potassium. Le but du présent travail est de comparer les propriétés de cet acide oxystéarique avec l'acide oxystéarique obtenu par Fremy en 1836, par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique, et décrit par ce savant sous le nom d'acide hydromargarique.

Acide oxystéarique de Fremy. — L'acide oléique, préalablement purifié par les procédés ordinaires (passage par le sel de plomb) est traité à la température de 0° par l'acide sulfurique à 66° B. (35^{gr} SO⁴H² pour 100^{gr} d'acide oléique). La masse est ensuite abandonnée à 0° pendant 20 heures, puis versée dans le double de son volume d'eau à 0°, en évitant toute élévation notable de la température : il se sépare une couche huileuse que l'on fait bouillir avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse par le refroidissement ; on fait enfin recristalliser plusieurs fois dans l'éther et dans l'alcool. On doit, dans cette préparation, observer rigoureusement les précautions indiquées, sous peine d'obtenir, au lieu d'acide oxystéarique, des composés anhydridiques incristallisables.

A l'état de pureté, l'acide oxystéarique fond à 83-85° et se solidifie par refroidissement à 68-65°.

100 parties d'alcool à 99,5 0/0 en dissolvent 8,78 à la température de 20° ; 100 parties d'éther n'en dissolvent que 2,3 parties à la même température.

Le sel de sodium C¹⁸H³⁵O³Na cristallise dans l'alcool faible en petits prismes anhydres.

Les sels de calcium (C¹⁸H³⁵O³)²Ca + H²O et baryum (C¹⁸H³⁵O³)²Ba, se préparent par double décomposition au moyen du sel de sodium.

Le sel de cuivre (C¹⁸H³⁵O³)²Cu est une poudre cristalline bleue.

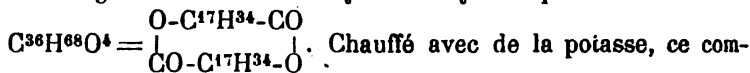
Le sel de zinc (C¹⁸H³⁵O³)²Zn peut être purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le sel d'argent C¹⁸H³⁵O³Ag est une poudre blanche, peu altérable à la lumière.

Traité par l'acide iodhydrique à 120-130°, l'acide oxystéarique se convertit en acide iodostéarique, identique avec l'acide iodostéarique décrit dans le mémoire déjà cité. (*Bull.*, t. 40, p. 675.)

Chauffé pendant 12 heures à 100° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique, l'acide oxystéarique perd 1 molécule d'eau et se transforme en un acide sirupeux, ayant pour composition C¹⁸H³⁴O², isomérique avec l'acide oléique. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Les auteurs

l'envisagent comme un anhydride oxystéarique de la formule



Chauffé avec de la potasse, ce composé régénère l'acide oxystéarique. Peut-être est-ce en réalité une lactone oxystéarique.

L'action de l'acide sulfurique sur l'acide oxystéarique est plus complexe : elle donne le même anhydride que l'acide chlorhydrique, mais elle fournit en outre des composés non saturés, qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Acide oxystéarique dérivé de l'acide iodostéarique. — La préparation de cet acide a été indiquée dans le mémoire déjà cité. Il fond à 84-86°, et se solidifie par le refroidissement à 68-65°. 100 parties d'alcool en dissolvent 8,13 parties à 20°; 100 parties d'éther en dissolvent 2,11 à la même température. L'ensemble de ces propriétés démontre l'identité de cet acide avec l'acide de Fremy.

Action de la potasse sur l'acide iodostéarique. — On chauffe dans un appareil à reflux 100 grammes d'acide iodostéarique avec 60 grammes de potasse, et 200 grammes d'alcool à 99 0/0; il se dépose de l'iodure de potassium. La solution est décantée, évaporée pour chasser l'alcool, et traitée par l'acide sulfurique dilué : on obtient ainsi un acide solide qu'on purifie par cristallisation dans l'éther, transformation en sel de sodium, puis en sel de zinc, enfin décomposition de ce dernier par l'acide sulfurique.

L'acide ainsi préparé cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 44-45°, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Sa formule est $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}^2$.

Les sels de sodium $\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}^2\text{Na}$, et de zinc $(\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O}^2)_2\text{Zn}$ peuvent être purifiés par cristallisation dans l'alcool.

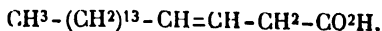
Cet acide fixe deux atomes de brome ou d'iode; oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il donne un acide dioxystéarique fusible à 78°.

Les eaux-mères éthérées d'où cet acide s'est déposé, renferment de l'acide oléique ordinaire.

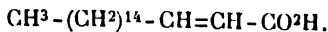
L'isomérisie de cet acide solide avec l'acide oléique ordinaire s'explique d'elle-même par les formules suivantes :



Acide iodostéarique.



Acide oléique ordinaire.



Acide solide isomère de l'acide oléique.

Sur l'huile grasse de millet et sur ses principes cristallisables ; G. KASSNER [*Arch. d. Pharm.* (3), t. 25, p. 395]. — En épuisant le millet par l'éther, on obtient une huile acide d'un jaune clair, douée d'une odeur agréable, qui ne tarde pas à laisser déposer des cristaux.

La partie liquide de cette huile, traitée par l'oxyde de plomb, ne fournit pas de glycérine : elle donne un sel de plomb, soluble dans l'éther, qui paraît être du linoléate de plomb, et une substance solide, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, et fusible à 69°, qui n'a pas été analysée.

Les cristaux qui se déposent spontanément dans l'huile de millet sont peu solubles dans l'éther, l'alcool, l'eau ; très solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Ils appartiennent au système orthorhombique, et fondent à 285° ; ils sont inactifs sur la lumière polarisée ; leur analyse conduit à la formule $C^{13}H^{20}O$. Ce corps, appelé par l'auteur *panicol*, n'est pas un alcool ; il ne fournit du moins de dérivé ni par l'anhydride acétique, ni par le chlorure d'acétyle. Chauffé à 165°, avec de l'acide iodhydrique, il se dédouble en donnant deux produits dont l'étude n'est pas achevée.

AD. F.

Sur la réduction des aldoximes et des acétoximes ; H. GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 728). — L'auteur a montré, dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 47, p. 793) que les aldoximes et les acétoximes aromatiques peuvent être converties en amines primaires par l'action de l'amalgame de sodium en solution alcoolico-acétique. Il donne aujourd'hui quelques exemples de la même réaction dans la série grasse.

Acétoxime. — Traitée en solution alcoolico-acétique par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0, elle se convertit en *isopropylamine* C^3H^9Az .

Aldoxime œnanthylique. — Cette aldoxime se transforme dans les mêmes conditions en heptylamine $C^7H^{17}Az$.

L'**aldoxime éthylique** donne de même de l'éthylamine, et l'**isobutylaldoxime** de l'isobutylamine.

La **furfuraldoxime**, obtenue en cristaux fusibles à 89° par l'action de l'hydroxylamine sur une solution alcoolique bouillante de furfurol, se convertit dans les mêmes conditions que les composés précédents, en **furfurylamine** $C^4H^3O.CH^3.AzH^2$, liquide incolore, soluble dans l'eau, fumant à l'air et bouillant à 143° sous 730 millimètres de pression. Le **chlorhydrate** $C^4H^3O.CH^3.AzH^2.HCl$

cristallise en aiguilles incolores. Le *chloroplatinate*

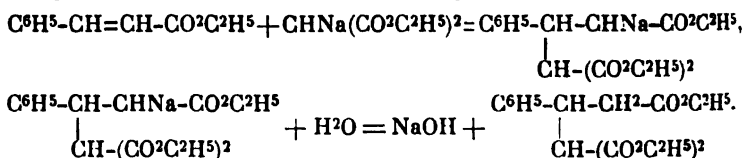


se présente en lamelles brillants d'un jaune d'or.

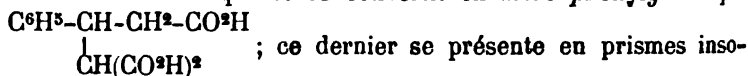
AD. F.

Sur l'addition du sodacétylacétate d'éthyle et du sodomalonate d'éthyle aux éthers des acides non saturés; A. MICHAEL [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 35, p. 349.]

— Lorsqu'on mélange du cinnamate d'éthyle avec du sodomalonate d'éthyle et de l'alcool absolu, on obtient une dissolution qui, chauffée pendant six heures au bain-marie, en tubes scellés, abandonne à l'éther un liquide huileux, bouillant à 213-215°, sous 15 millimètres de pression, et répondant à la formule $C^{15}H^{24}O^6$. Ce composé a pris naissance suivant les équations :



Saponifié par un excès de potasse ou de baryte, cet éther fournit un acide huileux, soluble dans l'éther, qui, chauffé à 110°, perd de l'acide carbonique et se convertit en *acide phénylglutarique*

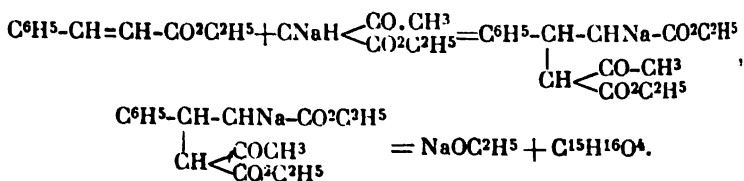


lubles dans l'eau, peu solubles dans la benzine, très solubles dans l'alcool et dans l'éther acétique, et fusibles à 137,5-138°,5.

Le *sel d'argent* $C^{15}H^{16}O^4Ag^2$ est un précipité blanc, amorphe, insoluble dans l'eau bouillante.

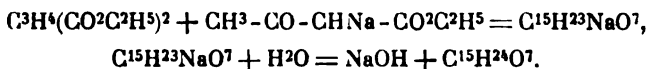
Lorsqu'on mélange du sodacétylacétate d'éthyle avec du cinnamate d'éthyle et de l'alcool, on obtient, par un mécanisme semblable à celui de la réaction précédente, un liquide huileux, soluble dans l'éther, non distillable.

Le produit de la réaction, acidulé après l'épuisement à l'éther, laisse déposer de fines aiguilles, fusibles à 139,5-140°,5, et ayant pour composition $C^{15}H^{16}O^4$: ce corps est acide ; sa formation peut s'expliquer par les équations :



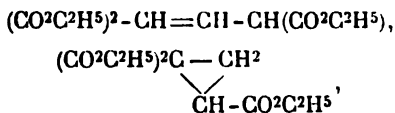
Le sel d'argent $C^{15}H^{13}O^4Ag$ cristallise en petits prismes insolubles dans l'eau.

Un mélange de sodacétylacétate d'éthyle et de citraconate d'éthyle, chauffé quelque temps au bain-marie, en présence d'alcool, abandonne à l'éther deux composés : l'un, insoluble dans le carbonate de sodium, est un liquide huileux, bouillant à $173-174^\circ$, sous 26 millimètres de pression, et ayant pour composition $C^{15}H^{24}O^7$; l'autre, soluble dans le carbonate de sodium et précipitable de cette solution par les acides, bout à $182-186^\circ$, sous 25 millimètres de pression. Sa composition n'a pas été établie. La formation du composé $C^{15}H^{24}O^7$ s'explique par les équations

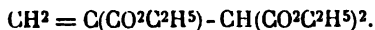


Le succinate d'éthyle est sans action sur le sodomalonate d'éthyle et sur le sodacétylacétate d'éthyle ; mais, chauffé avec du disodomalonate d'éthyle, il se convertit immédiatement en succinylsuccinate d'éthyle.

Les réactions précédentes jettent un jour nouveau sur la formation de l'acide triméthylènetricarbonique au moyen de l' $\alpha\beta$ -dibromopropionate d'éthyle et du disodomalonate d'éthyle : elles permettent de supposer que, l'éther disodomalonique agissant comme un mélange d'éther monosodé et d'éthylate de sodium, il peut se former tout d'abord de l'éther α -bromacrylique, qui s'unirait ensuite avec le monosodomalonate d'éthyle, pour former un composé qui perdrait ensuite du bromure de sodium, en se transformant en éther triméthylènetricarbonique. Cette hypothèse laisse trois formules de constitution possibles pour l'éther triméthylène-tricarbonique, savoir :



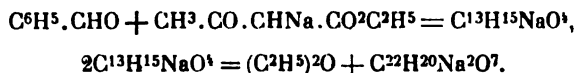
et



AD. F.

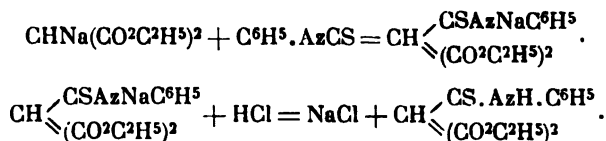
Nouvelles réactions avec le sodacétylacétate d'éthyle et le sodomalonate d'éthyle ; A. MICHAEL [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **35**, p. 449-459]. — *Action des aldéhydes.* — Les aldéhydes s'unissent avec les éthers sodacétylacétique et sodomalonique pour fournir des produits cristallisés. C'est ainsi que l'aldéhyde benzoïque donne, avec le sodacétylacétate

d'éthyle en solution alcoolique, un dépôt cristallin soluble dans l'éther : si l'on traite la masse par l'eau acidulée, on obtient une huile qui ne tarde pas à se prendre en cristaux fusibles à 126-127°, et répondant à la formule $C^{22}H^{22}O^7$. Ce corps aurait pris naissance d'après les deux équations



Action des acétones. — Ces composés réagissent à 100° sur les éthers précédents, en donnant des composés cristallisés non encore étudiés.

Action des sénévol. — Le phénylsénévol, traité par une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, donne des prismes incolores ayant pour formule $C^{14}H^{14}AzSO^4Na$. En dissolvant ce sel dans l'eau et en traitant la solution par l'acide chlorhydrique, on obtient de longues aiguilles, d'un jaune clair, fusibles à 59,5-60°,5, et ayant pour composition $C^{14}H^{17}AzSO^4$. La formation de ce composé s'explique par les équations

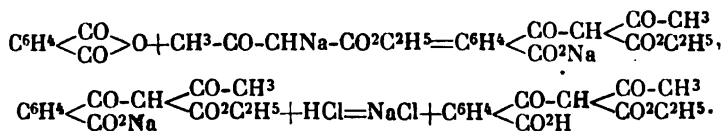


Action de l'isocyanate de phényle. — Le sodomalonate d'éthyle réagit violemment sur une solution alcoolique d'isocyanate de phényle; par refroidissement, le liquide laisse déposer des cristaux qui, traités par l'acide chlorhydrique, fournissent des lamelles orangées, fusibles à 171,5-172°, et ayant pour formule $C^{12}H^9AzO^3$.

Les eaux-mères, d'où on a séparé les cristaux précédents, laissent déposer, par addition d'eau, un composé qui, après cristallisation dans l'alcool, se présente en aiguilles prismatiques, fusibles à 123-124°, et ayant pour formule $CH \begin{smallmatrix} \diagup CO-AzH \cdot C^6H^5 \\ \diagdown (CO^2C^2H^5)^2 \end{smallmatrix}$.

Action des anhydrides d'acides bibasiques. — Une solution alcoolique d'anhydride phtalique fournit, avec le sodacétylacétate d'éthyle, un dépôt d'aiguilles blanches. On dissout ces aiguilles dans l'eau; on acidule par l'acide chlorhydrique, et on épuise la solution par l'éther. Celui-ci abandonne un liquide huileux, soluble dans les alcalis, qui se décompose lorsqu'on le chauffe à 140°, et qui a pour

formule $C^{14}H^{14}O^6$. Ce corps prend naissance d'après les équations

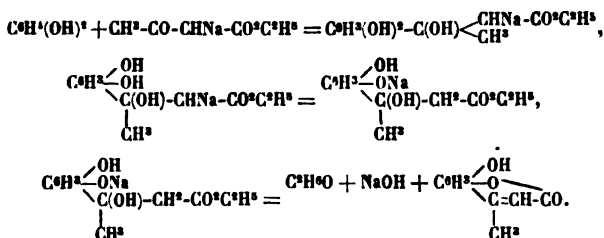


Action des anhydrides minéraux. — L'anhydride carbonique donne, avec une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, un précipité cristallin, ayant pour formule $CH \begin{array}{c} \diagup CO^2Na \\ \diagdown (CO^2C^2H^5)_2 \end{array}$. Ce sel se décompose par l'eau froide en carbonate acide de sodium et malonate d'éthyle.

Le sulfure de carbone fournit de même, avec le sodomalonate d'éthyle, un sel jaune, cristallisé, ayant pour formule $C^6H^{10}S^2O^4Na^2$.

L'anhydride sulfureux fournit, avec le sodomalonate d'éthyle, un précipité cristallin, soluble dans l'eau, et qui se décompose par les acides avec dégagement d'acide sulfureux.

Action des phénols. — La résorcine se dissout à la température ordinaire dans une solution alcoolique de sodacétylacétate d'éthyle : la solution, traitée au bout de quelques jours par l'acide chlorhydrique, fournit des cristaux fusibles à 185° , constituant la β -méthylombelliférone. La formation de ce composé s'explique par les équations



La résorcine se dissout de même dans une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, en donnant un composé qui n'a pas encore été étudié.

Action du soufre. — Le soufre en fleurs se dissout au bain-marie dans une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, en donnant un composé cristallisé qui paraît être du thiotartrate d'éthyle.

Action de l'urée. — L'urée se dissout dans une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, avec formation d'un composé cristallisé en prismes, ayant pour formule $C^4H^3Az^3O^3Na$. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, fournit de l'acide barbiturique $C^4H^4Az^3O^3$.

Action des sulfo-urées. — La sulfo-urée donne, avec une solution alcoolique de sodomalonate d'éthyle, un composé cristallin de la formule $C^6H^3Az^2SNa$, que l'acide chlorhydrique convertit en acide sulfobarbiturique.

Action de l'aldéhyde-ammoniaque. — Le sodacétylacétate d'éthyle s'unit avec l'aldéhyde-ammoniaque pour fournir de longues aiguilles blanches ayant pour composition $C^8H^{16}AzO^4Na$: ce sel se décompose lentement à la température ordinaire, en perdant 2 molécules d'eau.

Action des amides. — L'acétamide s'unit avec le sodomalonate d'éthyle pour donner un composé cristallisé de la formule $C^7H^8Az^2O^4Na^2$.

AD. F.

Sur un nouveau galactane et sur quelques propriétés du galactose ; E.-O. de LIPPMANN (D. ch. G., t. 20, p. 1001). — Rietschel a déjà signalé, en 1885, l'existence d'un corps gommeux, dans le liquide qui provient du passage dans les filtres-presses des écumes produites dans la défécation du jus de betterave. Ce liquide présente, en effet, un pouvoir rotatoire droit beaucoup plus élevé que ne le comporte sa teneur en sucre. En précipitant la chaux par l'acide carbonique et l'acide oxalique, concentrant fortement la liqueur, et l'abandonnant à elle-même pendant deux mois, on obtient un précipité épais, formant des masses amorphes et gélatineuses. Il a la même apparence que le dextrane et le lévulane, mais en diffère par son pouvoir rotatoire droit élevé, bien qu'il donne de l'acide mucique quand on l'oxyde par l'acide azotique concentré. Il est insoluble à froid dans l'eau, l'eau sucrée, l'alcool. Pour le purifier, on le broie sous l'eau et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore; on le dissout dans un lait de chaux, on concentre la liqueur et on y fait passer un courant d'acide carbonique, on laisse déposer, on décante le liquide clair, on le concentre, on le sursature à froid par l'acide chlorhydrique et on le précipite par addition d'alcool absolu. En répétant plusieurs fois cette opération, on obtient une gomme jaunâtre, qu'on sèche par l'alcool absolu. La masse presque blanche qu'on obtient est amorphe, soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide lorsqu'elle n'est pas déshydratée, insoluble dans l'alcool. Ce corps répond à la formule $C^6H^{10}O^5$; sa cassure est conchoïde. Il est fortement dextrogyre : $[\alpha]_D = +238^\circ$; il ne réduit pas la liqueur de Fehling, et ne donne de précipité avec l'acétate de plomb qu'en solution concentrée. L'acide azotique le transforme en

acide mucique, l'acide sulfurique étendu en galactose; l'auteur propose de l'appeler γ -galactane.

Par chauffage avec les acides étendus, le γ -galactane fournit du galactose pur, fusible à 166-168°, dont le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +81,5$, fournissant par oxydation au moyen de l'acide azotique concentré de l'acide mucique fusible à 212°; son dérivé phénylhydraziné est identique avec celui fourni par un échantillon de galactose pur.

Dans un précédent travail (t. 45, p. 101), l'auteur a indiqué que le galactose est fermentescible. Dans de nouveaux essais de fermentation faits avec de la levûre pure, au lieu de levûre impure de brasserie, avec laquelle on avait fait les premiers essais, on n'a pu faire fermenter le galactose. L'auteur admet néanmoins que ce corps est fermentescible, et que les conditions favorables à la fermentation, rencontrées fortuitement dans ses premières expériences, sont encore à déterminer; d'après une communication que lui a faite M. Tollens, ce chimiste aurait réussi à faire fermenter le galactose et même l'arabinose.

A. FB.

Sur la décomposition du sucre de lait par l'acide chlorhydrique étendu; M. CONRAD et M. GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2575). — En chauffant pendant dix-sept heures, à l'ébullition, du sucre de lait avec de l'acide chlorhydrique à 9 ou 10 0/0, les auteurs ont obtenu les quantités suivantes de produits divers, pour 105 grammes de sucre de lait :

	Produits humiques.	Sucre non transformé.	Acide acétopropio- nique.	Acide formique.
105 ^{gr} sucre de lait donnent....	18,03	27,70	31,20	12,13

Ils résument l'action de l'acide chlorhydrique à 9-10 0/0 sur les divers sucres, par le tableau suivant :

	Produits humiques.	Sucre non transformé.	Acide acétopropio- nique.	Acide formique.
100 ^{gr} sucre de canne donnent..	18,9	20,6	33,2	13,8
100 ^{gr} sucre de lait sec... ..	18,0	27,7	31,2	12,1
105 ^{gr} dextrose..	9,5	29,0	31,1	13,1
105 ^{gr} lévulose.....	21,3	"	39,6	17,6
105 ^{gr} galactose.. ..	16,8	33,2	28,4	10,8
105 ^{gr} arabinose.....	43,0	"	12,4	4,2

A. FB.

Sur les dérivés haloïdes des benzines halogénées, et principalement sur l'hexachlorure d' α -trichlorobenzine $C_6H^3Cl^3_{(1.2.4)}$, Cl^6 ; C. WILLGERODT [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 35, p. 415]. — La chloruration de la chlorobenzine fournit des cristaux fusibles à 260° , que la potasse alcoolique décompose avec formation de pentachlorobenzine, et qui semblent constituer l'hexachlorure de p.-dichlorobenzine.

Les produits huileux qui prennent naissance dans la même réaction renferment de la p.-dichlorobenzine et de la tétrachlorobenzine symétrique. Abandonnés pendant longtemps à eux-mêmes, ces produits huileux laissent déposer des cristaux fusibles à $95-96^\circ$, qui constituent l'hexachlorure d' α -trichlorobenzine. Ce corps cristallise difficilement; il est très soluble à froid dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'acide acétique, moins soluble dans l'alcool. Chauffé avec de la potasse alcoolique, il se détruit avec formation d'hexachlorobenzine, fusible à 226° .

AD. F.

Sur quelques réactions pyrogénées; P. FERRO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 660). — En faisant passer dans un tube chauffé au rouge (au moyen du four Mermet) un mélange d'éthylène et de benzine, l'auteur a obtenu les produits suivants :

Quantité de benzine employée, 1,5 litre; produits recueillis: benzine inaltérée, 80 grammes; styrol, 17 grammes; diphenyle, 300 grammes; phénanthrène, 10 grammes; anthracène, 15 grammes.

Le toluène, chauffé seul dans les mêmes conditions, a fourni: toluène employé, 1,5 litre; produits recueillis: benzine, 150 grammes; toluène, 180 grammes; styrol, 7 grammes; naphtaline, 40 grammes; diphenyle, 27 grammes; produit huileux bouillant de 270 à 280° , 10 grammes; phénanthrène, 1^{sr} , 5; anthracène, 12 grammes.

Un mélange de toluène (1,25 litre) et d'éthylène a donné dans les mêmes conditions: benzine, 200 grammes; toluène, 160 grammes; styrol, 10 grammes; naphtaline, 35 grammes; huile bouillant à $270-280^\circ$, 13 grammes; anthracène, 20 grammes.

La naphtaline, chauffée seule dans les mêmes conditions, n'a fourni que du dinaphtyle (130^{sr}) et de la naphtaline inaltérée (470^{sr}).

Un mélange de naphtaline et d'éthylène a fourni: naphtaline inaltérée, 400 grammes; acénaphène, 0^{sr} , 5; phénanthrène, 1 gramme; dinaphtyle, 125 grammes.

L'éthylbenzine (500^{sr}) a fourni: benzine, 75 grammes; toluène,

5 grammes ; éthybenzine inaltérée, 20 grammes ; *styrol*, 10 grammes ; *naphtaline*, 11 grammes ; *diphényle*, 3 grammes ; *phénanthrène*, 13 grammes ; *anthracène*, 2 grammes.

Enfin, l'azobenzine, chauffée dans les mêmes conditions, a fourni un goudron où l'on n'a pu caractériser que la *benzine* et le *diphényle*.

AD. F.

Sur l'acide phénylacétique et la désoxybenzoïne ;

R. ANSCHÜTZ et **W. BERNIS** (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1389).

— *Chlorure phénylacétique* $C^6H^5.CH^3.CO.Cl$. — On dissout 25 grammes d'acide phénylacétique dans 50 grammes de chloroforme sec et on ajoute à la solution refroidie la quantité calculée de pentachlorure de phosphore. On distille dans le vide, après avoir achevé la réaction en chauffant au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. On refroidit les vapeurs dans un mélange de glace et de sel. Lorsque le chloroforme et l'oxychlorure de phosphore ont été entièrement éliminés, on change de récipient et on recueille le chlorure phénylacétique. Le tableau suivant indique le point d'ébullition des différentes substances, sous la pression de 12 millimètres de mercure :

Chlorure de benzyle.....	64-64°,2
Cyanure de benzyle.....	107-107°,4
Acide phénylacétique.....	144,2-144°,8°
Chlorure phénylacétique.....	95,4-95°,8

la température du bain de chauffage étant supérieure de 20° environ. Le chlorure de phénylacétyle est un liquide incolore, réfringent, ayant une densité de 1,16817 à 20°.

Anhydride phénylacétique $(C^6H^5.CH^3.CO)_2O$. — Le meilleur procédé pour préparer cette substance consiste à traiter le chlorure phénylacétique, en dissolution dans l'éther, par le phénylacétate d'argent. On achève la réaction en chauffant pendant quelques heures dans un appareil à reflux. On filtre et on abandonne à l'évaporation spontanée sous une cloche, en présence de paraffine. On obtient ainsi des prismes blancs, qu'on purifie par dissolution dans la benzine et précipitation par l'éther de pétrole. L'anhydride phénylacétique fond à 72°,5 ; ce corps rappelle par ses propriétés l'anhydride acétique plutôt que l'anhydride benzoïque ; il s'unit facilement à l'eau en donnant de l'acide phénylacétique.

Acide diéthylcarbобензонique. — En chauffant à 150° de la désoxybenzoïne avec de la potasse alcoolique, on obtient, d'après Limpricht et Schwanert, de l'hydrate de stilbène et un acide qu'ils

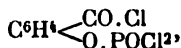
nomment *acide diéthylcarbобензонique*. Les auteurs ont purifié cette substance par distillation dans le vide. Sous la pression de 11 millimètres de mercure, cet acide bout à 238-240°. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles fusibles à 103-104°. Il est probable que ce corps renferme 16 ou 18 atomes de carbone, soit $C^{18}H^{18}O^2$ ou $C^{16}H^{16}O^2$ qui s'accordent avec les chiffres de l'analyse, car son point d'ébullition si élevé ne permet pas de dédoubler ces formules.

G. DE B.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique; J. CHASANOWITSCH (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1164). — Lorsqu'on abandonne à l'air le produit de la réaction de 1 molécule de perchlorure de phosphore sur 1 molécule d'acide salicylique, il se prend en une masse solide, soluble dans l'eau; la solution, abandonnée à l'air sec, laisse déposer des cristaux mamelonnés, répondant à la formule $C^7H^7PO^6 + 3H^2O$. Ce corps a déjà été obtenu par Couper, qui l'a désigné sous le nom d'acide phospho-salicylique tribasique. L'auteur lui assigne la formule de constitution



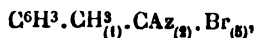
d'un éther monoorthocarboxyphénylorthophosphorique. Le produit de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique aurait bien la formule indiquée par Anschütz,



du dichlorure de l'acide monochlorocarbonylphénylphosphorique. Lorsqu'on soumet ce corps à la distillation, une partie, la moitié environ, passe à 160-170°; mais si on chauffe rapidement, la température monte à 290-300°. Le produit de la distillation, abandonné à l'air, se prend en une masse cristalline, mélange d'éther o-carboxyphénylphosphorique et d'acide chlorobenzoylique, provenant de la fixation d'eau sur le chlorure chlorobenzoylique existant dans le produit de la distillation.

A. FB.

Contribution à l'étude des acides bromo-ortho-toluyliques et bromophtaliques; C. NOURRISSON (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1016). — En partant de la *bromorthotoluidine* $C^6H^3.CH^3_{(1)}.AzH^3_{(2)}.Br_{(5)}$, fusible à 57° l'auteur a préparé, par la réaction de Sandmeyer, le *bromorthotolunitrile*



qui fond à 70° et cristallise dans la benzine, et mieux dans l'alcool, en longues aiguilles distillables dans un courant de vapeur d'eau.

10 grammes de ce nitrile, bouillis pendant une heure et demie, avec une solution de 10 grammes de soude dans 100 centimètres cubes d'alcool, fournissent un mélange d'acide bromotoluylique et de son amide qu'on sépare facilement, l'amide étant insoluble à froid dans les alcalis.

La *bromorthotoluamide* se dissout dans 10 fois son poids d'alcool bouillant, et cristallise par le refroidissement en lamelles nacrées, fusibles à 180°; par sublimation, on obtient des aiguilles fusibles à 181-182°. Le traitement à la potasse alcoolique concentrée ou à l'acide sulfurique étendu fournit l'acide correspondant, qu'on prépare de la manière suivante.

On chauffe pendant deux ou trois heures à l'ébullition 40 grammes du nitrile avec 150 centimètres cubes d'eau et 300 grammes d'acide sulfurique concentré. Le produit obtenu est soluble dans les alcalis; on le précipite par l'acide chlorhydrique et on le fait cristalliser dans l'alcool. Séché à 110°, l'acide *bromorthotoluylique* $C^6H^3.CH^3.CO^2H_{(1)}.Br_{(5)}$ fond à 187°; il se sublime en aiguilles, est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau bouillante. Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il fournit l'acide β -*bromophtalique* $C^6H^3.CO^2H_{(1)}.CO^2H_{(2)}.Br_{(5)}$, qui est très soluble dans l'eau chaude. Séché dans le vide sec, cet acide fond à 168°; par distillation, il fournit un anhydride bouillant à 297-301°, fondant à 102-104°, et se sublimant en aiguilles fusibles à 106-108°; chauffé avec la résorcine, il fournit une fluorescéine.

A. FB.

Dérivés isomères de l'acide cinnamique; W. ROSEN et E. HASELOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1576). — Lorsqu'on traite l'acide phénylpropionique par le brome, on obtient, outre l'acide dibromocinnamique, fusible à 100°, un acide isomère, fusible à 139°, et qui paraît être plus stable.

Le premier seul de ces acides est transformé déjà à froid par l'acide sulfurique en dérivé de l'indonaphtène; quant aux acides monobromocinnamiques, celui qui est fusible à 120° peut être transformé en dérivé de l'indonaphtène, tandis que l'acide appelé α reste inattaqué. L'acide cinnamique lui-même n'est pas transformé en acétone par l'acide sulfurique concentré, en sorte qu'on peut pour le moment admettre que l'acide cinnamique fusible à

133°, son dérivé monobromé fusible à 131° et son dérivé dibromé fusible à 139° appartiennent à la même série isomérique, tandis que les acides monobromé, fusible à 120°, et dibromé, fusible à 100°, appartiennent à une autre série.

F. R.

Acide m.-méthylcinnamique et ses dérivés, W. MULLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1212). — *Préparation de l'acide m.-méthylcinnamique.* — On part du m.-xylène bouillant à 139°, 8, qu'on brome dans chacune de ses chaînes latérales, en faisant arriver le brome en vapeur au contact du m.-xylène maintenu en ébullition, et en opérant à la lumière diffuse. Le produit de la réaction, lavé à la soude étendue et à l'eau, est épuisé par l'éther. On distille le produit obtenu et on recueille la portion passant à 200-228°. Elle renferme le bromure de m.-xylène, bouillant à 212-215°, déjà obtenu par Radziszewski et Wispek, et des monobromoxylènes bouillant à 204°.

30 grammes de bromure de m.-xylène sont bouillis pendant douze heures avec 35 grammes d'azotate de plomb et 250 grammes d'eau. On épuise le produit de la réaction par l'éther et on agite l'huile obtenue par distillation, et bien refroidie, avec du bisulfite de sodium récemment préparé. Le précipité obtenu, lavé au bisulfite, est dissous dans l'eau, séparé d'une huile qui se compose de métaxylène bromé dans le noyau benzénique, et décomposé par le carbonate de sodium. L'aldéhyde m.-toluylque, qui se sépare, est enlevé par l'éther. Cet aldéhyde bout à 199°, présente l'odeur d'essence d'amandes amères, et s'oxyde à l'air en fournissant de l'acide m.-toluylque fusible à 105°. On la transforme en acide m.-méthylcinnamique par le procédé de Perkin.

On maintient pendant huit heures à l'ébullition 1 partie d'aldéhyde, 1 partie d'acétate de sodium séché et 3 parties d'anhydride acétique. Par le refroidissement, on obtient une masse jaune qu'on traite par l'eau. Puis on ajoute du carbonate de sodium, jusqu'à ce que la liqueur reste alcaline; on chasse l'aldéhyde en excès et les produits huileux par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le résidu, m.-méthylcinnamate de sodium, est traité par l'acide chlorhydrique, filtré, dissous dans l'eau chaude. La solution, filtrée rapidement, laisse déposer des flocons blancs qu'on purifie par une nouvelle cristallisation; les eaux-mères laissent ensuite déposer de l'acide métatoluylque, fusible à 105-106°.

L'acide m.-méthylcinnamique $C^7H^7.C^2H^3.CO^2H$ est une masse floconneuse blanche, fusible à 107°, 5, distillant sans décomposition dans un courant de vapeur d'eau, ou seule, lorsqu'on la chauffe

rapidement. Les sels de baryum et d'argent sont des précipités blancs presque insolubles. Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il fournit l'acide *m*.-toluylique fusible à 105-106°. Si on s'arrange de manière qu'il y ait 2,6 parties de permanganate pour 1 partie d'acide, on obtient l'aldéhyde *m*.-toluylique.

Acide hydro-m.-méthylcinnamique (*m*.-méthylphénylpropionique) $C^7H^7.C^2H^4.CO_2H$. — Cet acide, qui cristallise dans l'eau en flocons blancs, fusibles à 60°, s'obtient en traitant le précédent par l'amalgame de sodium. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, et distillable dans un courant de vapeur d'eau. Son sel d'argent est une poudre blanche presque insoluble.

Bromure de l'acide m.-méthylcinnamique $C^7H^7C^2H^2Br^2CO_2H$. — On obtient ce corps en traitant l'acide, en solution sulfocarbonique, par le brome dissous dans ce même dissolvant. Ce sont des lamelles rougeâtres, solubles dans l'éther, qui fondent à 167°, en se décomposant.

Acide m.-méthylphénylpropionique $C^7H^7C^3CO_2H$. — On dissout le corps précédent dans l'alcool et on le fait bouillir pendant quelques heures avec de la potasse alcoolique. On chasse l'alcool, on reprend par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique. Cet acide, purifié par cristallisation dans l'eau, fond à 109°,5; chauffé dans un tube capillaire, sous l'eau, il fond à 97°. Le sel d'argent est explosif.

Le sel de baryum, distillé sur de la chaux, fournit le *m*.-méthylphénylacétylène, huile explosive, qui donne un précipité rouge avec le chlorure cuivreux ammoniacal.

M.-méthylstyrol. — On abandonne pendant deux à trois jours l'acide cinnamique pulvérisé avec de l'acide bromhydrique saturé à 0°; on filtre sur du coton de verre, on ajoute de l'eau et du carbonate de sodium. Il se sépare une huile qu'on épuise par l'éther. Cette huile, le *m*.-méthylstyrol, bout à 164° et devient peu à peu solide. Traitée en solution étherée ou chloroformique par le brome, elle fournit le *m*.-méthylbromostyrol $C^7H^7CHBrCH^2Br$, qui cristallise en aiguilles jaunes, devenant incolores à l'air, fusibles à 45°.

M.-méthyl- α -bromostyrol $C^7H^7CHCHBr$. — Cette huile, qui bout en se décomposant à 242° et devient épaisse dans un mélange réfrigérant, s'obtient en ajoutant du brome goutte à goutte à une solution aqueuse chaude de *m*.-méthylcinnamate de sodium. On épuise la liqueur par l'éther.

M.-méthyl- β -bromostyrol $C^7H^7.CBr.CH^2$. — On fait bouillir pendant quelques heures le métaméthylbromostyrol avec de la po-

tasse alcoolique, on évapore l'alcool, on ajoute de l'eau et on épuise à l'éther. On obtient une huile douée d'une odeur agréable, non distillable, qui noircit lorsqu'on la chauffe au bain-marie. A. FB.

Sur l'acide m.-méthyleinnamique; E. BORNE-MANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1382). — L'auteur réclame la priorité de l'étude de l'acide m.-méthyleinnamique faite dans le mémoire précédent, et dont il a déjà indiqué, il y a quelques années, le mode de préparation et les propriétés (*Bull.*, t. 44, p. 288). Le point de fusion de cet acide est, selon lui, 110-111°, et celui de l'acide m.-toluylque 110° et non 105°. A. FB.

Réduction des acides α - et allo- α -bromocinnamique en acide cinnamique; A. MICHAEL [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 35, p. 357]. — Les essais de réduction des dérivés bromés de l'acide cinnamique ont été tentés jusqu'à présent au moyen du sodium, et ils ont toujours conduit, non à l'acide cinnamique, mais à l'acide hydrocinnamique.

La méthode employée par l'auteur permet de remonter des deux acides α - et allo- α -bromocinnamique à l'acide cinnamique lui-même : elle consiste à dissoudre ces acides bromés dans l'acide acétique cristallisable et à traiter la solution par la poudre de zinc, après l'avoir additionnée de quelques gouttes de chlorure de platine. On peut employer un excès d'agent réducteur, sans hydrogéner l'acide cinnamique une fois formé. AD. F.

Action de la phénylhydrazine sur les anhydrides d'acides bibasiques, et notamment sur l'anhydride phtalique; B. HÖTTE [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 35, p. 265-298]. — DÉRIVÉS PHTALIQUES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. —

Acide phénylhydrazinephtalique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COAzH-AzH.C^6H^5 \\ \diagdown CO^2H \end{matrix}$. —

On chauffe, pendant trois à quatre heures au bain-marie, un mélange en proportions moléculaires d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine avec de la benzine. L'acide se dépose en lamelles blanches hexagonales, fusibles avec décomposition à 165-166°, assez solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans la benzine et dans le chloroforme. La potasse diluée le dissout à froid sans altération, et le dédouble à chaud en phénylhydrazine et acide phtalique. Une température de 160-170° lui fait perdre 1 molécule d'eau et le convertit en α -phtalylhydrazine.

α -Phtalylhydrazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} Az-AzH.C^6H^5$. — On prépare

ce composé, soit en chauffant à 160-170° l'acide phénylhydrazine-phtalique, soit en faisant réagir dans un appareil à reflux un mélange en proportions moléculaires d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine, en présence d'alcool. L' α -phtalylhydrazine cristallise dans l'alcool en belles aiguilles jaunâtres, fusibles à 178-179°, très solubles dans l'acétone, le chloroforme, l'alcool chaud, l'acide acétique bouillant, peu solubles dans la benzine et dans l'éther, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole. Ce composé a déjà été obtenu par Pickel au moyen du chlorure de phtalyle et de la phénylhydrazine (voy. *Bull.*, t. 47, p. 212), et par Just au moyen de la phtalimide et de la phénylhydrazine (*Bull.*, t. 48, p. 391).

α -Phtalylidiphénylhydrazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} Az-Az(C^6H^5)_2$. — On

chauffe pendant deux ou trois heures à 150-170° un mélange d'anhydride phtalique et de diphénylhydrazine (on peut employer soit un mélange à molécules égales, soit 2 molécules de diphénylhydrazine pour 1 molécule d'anhydride phtalique). On lave le produit de la réaction avec de l'alcool froid, et on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. Lamelles d'un jaune verdâtre, fusibles à 154-155°.

α -Phtalylbenzoylphénylhydrazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} Az-Az \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown C^7H_5O \end{smallmatrix}$.

— On chauffe pendant sept heures à 150-170° un mélange en proportions moléculaires de chlorure de benzoyle et d' α -phtalylphénylhydrazine, et on fait cristalliser dans la benzine bouillante. Lamelles blanches microscopiques, fusibles à 193°, très solubles à chaud dans la benzine, l'alcool, l'éther.

α -Phtalylnitrosophénylhydrazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} Az-Az \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown AzO \end{smallmatrix}$. —

On traite par l'acide nitreux l' α -phtalylphénylhydrazine en suspension dans l'éther : lamelles rhombiques jaunâtres, fusibles à 153-154°, se décomposant déjà par une dessiccation prolongée à 70°. On peut, dans cette préparation, remplacer l'éther par l'acide acétique cristallisable, et l'acide nitreux par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique.

α -Phtalylmononitrophénylhydrazine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} Az-Az \begin{smallmatrix} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown AzO_2 \end{smallmatrix}$.

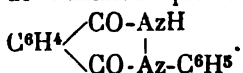
— Même préparation que pour le composé précédent, en employant comme dissolvant l'acide acétique dilué. Lamelles rhombiques jaunes, qui brunissent à 140°, et fondent en se décomposant à

147-148°. Ce composé se détruit par l'ébullition avec les alcalis ou avec les acides, en régénérant de l'acide phtalique; cette réaction justifie la formule de structure donnée plus haut.

α-Phtalylidinitrophénylhydrazine $C^{14}H^8Az^4O^6$. — On traite par l'acide nitreux une dissolution chaude d'*α*-phtalylphénylhydrazine dans l'acide acétique cristallisable, jusqu'à coloration verte, et on précipite par l'eau : flocons verdâtres amorphes, qui brunissent à 140° et fondent en se décomposant à 182°; ce corps se détruit par l'action de l'eau chaude ou de l'alcool bouillant.

Amide phénylhydrazinephtalique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO-AzH-AzH.C^6H^5 \\ \diagdown CO-AzH^3 \end{matrix}$.

— On chauffe pendant quatre heures à 70-80° un mélange d'*α*-phénylhydrazine et d'ammoniaque alcoolique; on obtient par le refroidissement des lamelles blanches, fusibles à 146°, répondant à la composition ci-dessus. Chauffé à 160-170°, ce corps perd de l'ammoniaque et se convertit en *β*-phtalylphénylhydrazine



Phtalylldiphénylhydrazine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO.AzH.AzH.C^6H^5 \\ \diagdown CO.AzH.AzH.C^6H^5 \end{matrix}$. — On

fait bouillir un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et d'*α*-phtalylhydrazine avec de l'alcool; on obtient par refroidissement des lamelles blanches, fusibles à 191°, répondant à la formule ci-dessus. Ce corps se dédouble par ébullition avec de l'acide chlorhydrique en régénérant les deux composés qui lui ont donné naissance.

β-Phtalylphénylhydrazine $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO-AzH \\ \diagdown CO-Az.C^6H^5 \end{matrix}$. — On obtient ce

composé en chauffant à 160-170° la phtalylldiphénylhydrazide, ou plus simplement un mélange d'anhydride phtalique et de phénylhydrazine. Il cristallise dans l'alcool en prismes blancs, fusibles à 210°, solubles dans le chloroforme, l'acétone, l'acide acétique, l'éther bouillant, peu solubles dans la benzine, presque insolubles dans l'éther de pétrole.

Le dérivé argentique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO-AzAg \\ \diagdown CO-AzC^6H^5 \end{matrix}$ s'obtient en précipi-

tant par le nitrate d'argent une solution ammoniacale de *β*-phtalylphénylhydrazine; c'est une poudre blanche inaltérable à la lumière, et très soluble dans l'ammoniaque.

Le dérivé éthylique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO-AzC^2H^5 \\ \diagdown CO-AzC^6H^5 \end{matrix}$ se prépare en chauffant

au bain-marie un mélange de β -phtalylphénylhydrazine, de potasse alcoolique et d'iodure d'éthyle; il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 105-106°, très solubles dans l'éther et dans l'alcool.

Le dérivé benzoyle $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO-Az-COC}^6\text{H}^5 \\ \text{CO-Az-C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ prend naissance

lorsqu'on chauffe à 200°, en tube scellé, un mélange de chlorure de benzoyle et de β -phtalylhydrazine. Il se présente en cristaux fusibles à 122°.

Acide benzoylphénylhydrazinephtalique



On chauffe pendant trois à quatre heures, à 180°, un mélange d'anhydride phtalique et de benzoylphénylhydrazine, on lave le produit de la réaction avec de la benzine, et on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes blancs fusibles à 172°.

Si l'on soumet ce composé à l'action de la chaleur, on lui fait perdre 1 molécule d'acide benzoïque et on le convertit en β -phtalylphénylhydrazine.

DÉRIVÉS SUCCINIQUES DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — α -Succinylphénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Az.AzH.C}^6\text{H}^5$. — On chauffe pendant trois à quatre heures à 150-160° un mélange en proportions moléculaires d'anhydride succinique et de phénylhydrazine, et on fait cristalliser dans l'alcool. Lamelles blanches, fusibles à 155°, très solubles dans l'acétone, le chloroforme, l'acide acétique bouillant, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'éther de pétrole.

α -Succinylnitrosophénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}^6\text{O} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Az-Az} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzO} \end{matrix}$. —

Cristaux jaunâtres, fusibles à 83-84°, obtenus en traitant une solution alcoolique du corps précédent par un mélange de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique.

En chauffant à 150-160° un mélange de 2 molécules de phénylhydrazine et de 1 molécule d'anhydride succinique, on n'a obtenu que de l' α -succinylphénylhydrazine; il ne se forme pas de dérivé analogue à la β -phtalylphénylhydrazine.

DÉRIVÉ MALÉIQUE DE LA PHÉNYLHYDRAZINE. — α -Maléylphénylhydrazine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{Az-AzHC}^6\text{H}^5$. — On chauffe à 140-150° un mélange en proportions moléculaires de phénylhydrazine et d'anhydride maléique pendant trois à quatre heures, et on fait cristal-

liser; on obtient finalement des aiguilles qui brunissent à 180° et qui fondent en se décomposant à 258-259°.

En employant un mélange de 2 molécules de phénylhydrazine et de 1 molécule d'anhydride maléique, on n'a obtenu que des composés résineux et incristallisables. AD. 7.

Sur l'oxydation des homologues du phénol ;
B. HEYMANN et W. KÖNIGS (*D. ch. G.*, t. 19, p. 3304).

— En oxydant par le permanganate de potassium en solution alcaline les éthers sulfuriques et phosphoriques de certains homologues du phénol, les auteurs ont obtenu les acides phénolcarboniques correspondants; ils ont cherché à généraliser cette réaction. Ils comptaient, pour arriver à leur but, d'un côté sur la grande stabilité des éthers en question, de l'autre sur celle non moins grande des acides phénolcarboniques en solution alcaline et sur la saponification de ces combinaisons par les acides minéraux.

En oxydant de cette manière le thymylsulfate de potassium

$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3_{(1)} \\ \text{OSO}^3\text{K}_{(3)} \\ \text{C}^3\text{H}^7_{(4)} \end{array}$, ils ont obtenu l'acide thymo-oxycuminique

$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{CH}=(\text{CH}^3)_2 \end{array}$ que Barth avait obtenu avec deux autres acides par fusion du thymol avec la potasse.

L'oxydation de son isomère le carvacrylsulfate de potassium

$\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CH}^3_{(1)} \\ \text{OSO}^3\text{K}_{(2)} \\ \text{C}^7\text{H}^7_{(4)} \end{array}$ a conduit à un nouvel acide $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{C}(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} \end{array}$

qu'on peut appeler acide oxyisopropylsalicylique. Celui-ci, quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, se dédouble

en eau et acide propénylsalicylique $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{OH} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \end{array} \end{array}$ ou, ce qui est

plus probable, en un polymère de cet acide.

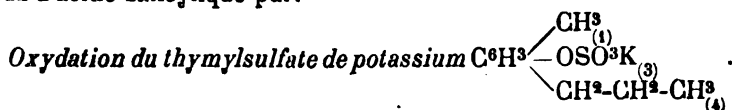
L'oxydation des éthers phosphoriques se fait de la même manière que celle des éthers sulfuriques. Les sels de ces éthers phosphoriques se préparent plus facilement et avec de meilleurs rendements que les éthers sulfuriques correspondants; de plus les sels de potasse de l'éther phosphorique du phénol et de l'acide phénolcarbonique qui prend naissance sont plus stables que les

combinaisons sulfuriques correspondantes. Il y a même des cas où cette stabilité devient très gênante à cause de la difficulté de la saponification de ces éthers.

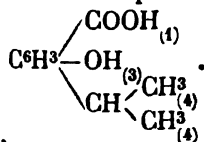
Pour préparer les sels de potassium des éthers sulfuriques, on emploie la méthode de Baumann. On projette du pyrosulfate de potassium dans une solution chauffée à 60-70° du phénol dans la quantité équivalente de potasse. Il n'y a guère de réaction distinctive des pyro-sulfates. Pour l'essayer les auteurs le faisaient réagir sur 1 à 2 grammes de paracrésol dissous dans l'alcool à 50 0/0. Il devait se séparer à froid du paracrésylpyrosulfate de potassium qui est insoluble.

La préparation des sels des éthers phosphoriques se faisait en chauffant 1 molécule d'un phénol avec un peu plus d'une molécule d'oxychlorure de phosphore, au réfrigérant ascendant et tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le liquide d'abord rouge brun s'éclaircit. Après refroidissement, on décompose par l'eau, en ayant soin d'empêcher la température de s'élever. On agite alors avec de l'éther, qui dissout le phénoloxychlorure de phosphore R'OPOCl_2 . Ce dernier est lavé à l'eau et décomposé par une solution de carbonate de potassium; il se dégage de l'acide carbonique et par refroidissement le sel cherché cristallise.

Oxydation du mono-orthocrésylphosphate de potassium. — Les cristaux obtenus par la méthode que nous venons d'indiquer sont dissous dans une quantité égale de potasse caustique et additionnés d'un peu d'eau. On y ajoute ensuite une solution de permanganate à 5 0/0, jusqu'à ce qu'il ne soit plus décoloré. On filtre alors la solution pour se débarrasser du bioxyde de manganèse et on acidifie avec de l'acide chlorhydrique. On obtient des cristaux d'acide salicylique pur.



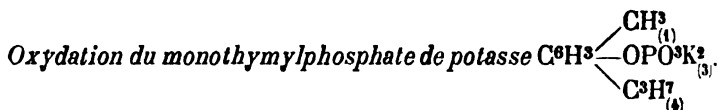
— Le rendement de la préparation de ce sel est peu satisfaisant, de plus il est très instable une fois sec. Il se décompose lentement et spontanément, surtout quand on le chauffe. On l'oxyde comme le précédent et on obtient l'acide thymo-oxycuminique



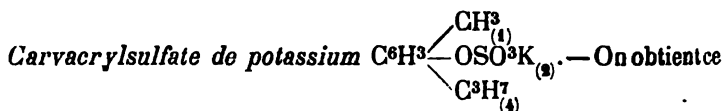
Ceci vérifie l'observation d'Ira Remsen, qui dit que l'oxydation

se porte de préférence sur les chaînes latérales qui sont dans la position ortho, quand l'oxydation se fait en liqueur alcaline. De plus, quand la plus longue des chaînes latérales se trouve dans la portion ortho par rapport à un reste sulfurique, elle n'est pas oxydée, tandis que la plus courte, occupant la position méta, est transformée en carboxyle.

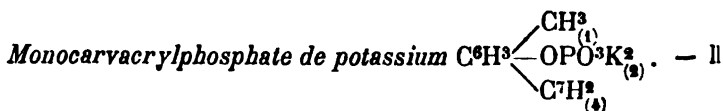
Un fait très remarquable est cette transformation pendant l'oxydation du groupe propyle en un groupe isopropyle. Widmann a établi à ce sujet la règle suivante : quand, dans un dérivé de la benzine, un groupe méthyle ou un groupe carboxyle se trouve dans la position para avec un groupe propyle, le groupe méthyle prédispose à la formation du propyle normal, le carboxyle à celle de l'isopropyle.



— On obtient encore de l'acide thymo-oxycuminique fondant à 141°.

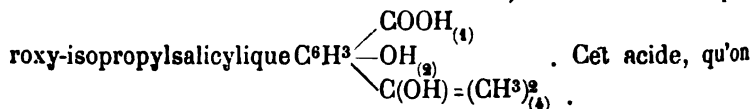


sel comme la combinaison du thymol correspondante. Le carvacrol est préparé par la méthode Kékulé en projetant de l'acide orthophosphorique cristallisé dans l'oléum carvi du commerce. Le rendement en éther sulfurique est un peu meilleur que dans le cas du thymol.



cristallise avec 5 molécules d'eau et se fait par la méthode habituelle ; le rendement est très satisfaisant.

Oxydation du carvacrylsulfate et du carvacrylphosphate de potassium. — Le résultat est ici tout différent ; on obtient l'acide pa-



obtient en assez grande quantité, cristallise en grosses aiguilles plates. Il fond entre 130 et 135°. Son point de fusion n'est pas constant parce qu'il commence, même à cette température, à perdre

de l'eau pour se transformer en acide parapropénysalicylique



l'acide oxyisopropysalicylique, il se forme un sublimé fondant à 145° d'acide propénysalicylique. Quand au contraire le premier acide est bouilli avec de l'acide chlorhydrique, il se forme un polymère de l'acide non saturé.

Le sel d'argent de l'acide oxy-isopropysalicylique est très caractéristique; il est anhydre et cristallise en aiguilles incolores; il prend naissance quand on mélange le sel de sodium avec du nitrate d'argent. Le sel de cuivre est formé de beaux prismes verts; il contient 1 molécule d'eau.

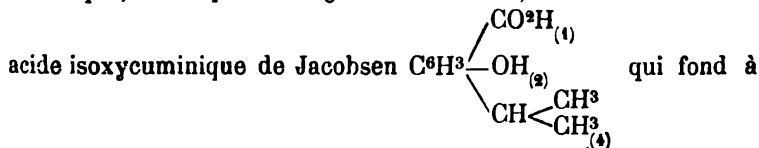
Les auteurs ont transformé l'acide oxyisopropysalicylique en acide propysalicylique par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge sur sa solution alcoolique.



à 145-146°, est peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone. Il est volatil avec la vapeur d'eau et donne avec le chlorure ferrique une intense coloration violette.

Le sel d'argent qui est incolore est anhydre; celui de cuivre, vert olive, cristallise avec deux molécules d'eau.

Quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré, on a un polymère qui jouit de propriétés différentes. Il s'en distingue en ce que, traité par l'amalgame de sodium, il est transformé en



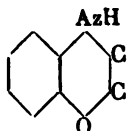
96-97°.

Acide isopropénysalicylique. — On ne connaît pas son poids moléculaire. Il fond à 219° et est insoluble dans le sulfure de carbone. Il ne donne pas de coloration violette par le chlorure ferrique.

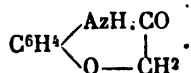
L. BV.

Action du chlorure de chloracétyle sur l'o.-amidophénol; O. ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1523). — Une

communication de Bernthsen sur la phénazoxine (*D. ch. G.*, t. 30, p. 942), engage l'auteur à annoncer, afin de prendre date, qu'il s'occupe également de la synthèse de combinaisons dérivées du noyau



Il a fait, dans ce but, agir le chlorure de chloracétyle sur l'o.-amidophénol en solution dans la benzine, et a facilement obtenu le chloro-acétamidophénol correspondant, lequel, traité par les alcalis, donne une combinaison non chlorée que l'auteur suppose avoir la constitution



En fondant l'o.-amidophénol avec l'acide oxalique anhydre, l'auteur a obtenu une combinaison fusible à 272°, qui dérive très probablement du noyau ci-dessus.

Il se propose d'étudier en particulier l'action du chloral, du bromure d'éthylène et, d'une manière générale, des combinaisons renfermant deux atomes de carbone, sur l'o.-amidophénol.

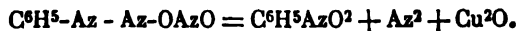
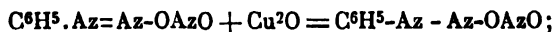
F. R.

Sur la substitution du groupe AzH^1 par AzO^2 dans les composés aromatiques, T. SANDMEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1494). — La transformation s'effectue en dissolvant l'amine dans deux molécules d'acide nitrique étendu et en ajoutant en refroidissant une dissolution aqueuse d'une molécule de nitrite de sodium. Lorsque la réaction est complète, on ajoute une deuxième molécule de nitrite de sodium. Le liquide renferme alors probablement le nitrite du dérivé diazoïque ; on le verse sur de l'oxydure de cuivre en pâte ; il se dégage à froid de l'azote, et on obtient le dérivé nitré correspondant à l'amine employée. Lorsqu'on a affaire à un corps nitré liquide, l'opération marche bien mieux que si le dérivé qui vient se former est solide ; en effet, dans ce dernier cas, le produit englobe les parcelles d'oxydure de cuivre qui n'agissent ensuite que très difficilement. Les exemples suivants montreront la facilité d'application de la méthode.

Transformation de l'aniline en nitrobenzine. — On chauffe à l'ébullition 50 grammes de sulfate de cuivre cristallisé avec

15 grammes de glucose et 100 grammes d'eau. Au liquide presque bouillant on ajoute une dissolution de 20 grammes de soude caustique dans 60 grammes d'eau. Le liquide se prend en un magma bleu, qui, après agitation, devient plus liquide et prend une couleur rouge; lorsque la transformation est complète, on refroidit rapidement et on sature la liqueur alcaline par l'acide acétique. D'autre part, on dissout 9 grammes d'aniline dans 20 grammes d'acide nitrique ($D = 1,4$), additionné de 50 grammes d'eau et on ajoute au liquide soigneusement refroidi une solution de 15 grammes de nitrite de sodium dans 50 grammes d'eau. La solution de nitrite de diazobenzine ainsi obtenue est ajoutée en refroidissant à l'oxydure de cuivre, contenu dans un ballon de 2 litres. Il se forme une mousse abondante, due à un dégagement d'azote. On laisse reposer pendant une heure et on soumet le mélange à la distillation; le liquide distillé, traité par la potasse pour éliminer les phénols et desséché sur du chlorure de calcium, est constitué par de la nitrobenzine pure. Rendement 42 0/0 de la théorie.

L'auteur admet que les deux équations suivantes représentent les deux phases de la réaction 42 0/0.



Transformation de la parabromo-nitrobenzine en parabromaniline. — L'opération s'exécute comme la précédente, sauf qu'on détermine la décomposition du dérivé diazoïque par Cu^2O dans un grand verre à pied, la mousse étant encore plus abondante que dans le cas précédent. Le rendement en p.-bromonitrobenzine est de 4 grammes pour 17 grammes de parabromoaniline employée.

Transformation de la β -naphtylamine en β -nitronaphtaline. — On ajoute 7 grammes de β -naphtylamine à un mélange bouillant de 250 grammes d'eau et 15 grammes d'acide nitrique ($D = 1,4$); on refroidit rapidement et on ajoute 12 grammes de nitrite de sodium en dissolution dans 40 grammes d'eau. Au bout de vingt minutes de contact avec l'oxydure de cuivre, on ajoute de l'alun pour faire tomber la mousse, et on distille jusqu'à ce que le liquide passe trouble. Les cristaux obtenus, chauffés au bain-marie,

pour les débarrasser de la naphthaline formée accessoirement, sont purifiés par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi un demi-gramme de β -nitronaphtaline, fusible à 78-79°.

G. DE B.

Formation de combinaisons amidées halogénées par la réduction des hydrocarbures nitrés ; Ed. KOCK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1567). — L'auteur avait observé, en réduisant le m.-nitrotoluène au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, la formation d'une petite quantité d'une monochlorotoluidine, fusible à 83°, dont la constitution a été établie depuis par Goldschmidt et Hönig. Ces auteurs ont, en effet, obtenu la même toluidine chlorée en partant de l'o.-chlorotoluène, soit l'o.-chloro-m.-toluidine.

La di-o.-chloro-m.-tolylurée qui en dérive cristallise en feuillets fusibles à 271°, et la sulfo-urée $\text{CS}(\text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_2)_2$ en petites aiguilles fusibles à 177°.

L'auteur a examiné les produits de réduction, au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, de divers hydrocarbures nitrés ainsi que des o.- et p.-nitrophénols, m.-nitranisol et il a trouvé que les premiers donnaient toujours une certaine quantité de dérivés chlorés, tandis que les autres donnent les dérivés amidés purs. Il a également obtenu les dérivés amidés purs en réduisant la nitrobenzine et le p.-nitrotoluène au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique, ainsi que la nitrobenzine et le m.-nitrotoluène au moyen du chlorure d'étain en solution dans l'acide chlorhydrique.

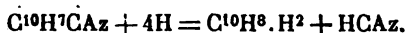
Quant aux proportions des dérivés chlorés qui se forment dans ces conditions, il donne comme exemple qu'en réduisant 70 grammes de nitrobenzine, il a obtenu jusqu'à 17^{gr},5 de p.-chloraniline fusible à 70° et 29 grammes d'aniline.

La température à laquelle se fait la réduction paraît avoir une grande influence sur les proportions des dérivés halogénés qui prennent naissance.

F. R.

Sur les nitriles aromatiques ; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1702). — L'auteur a trouvé que lorsqu'on réduit les nitriles aromatiques par le sodium et l'alcool, il se forme l'hydrocarbure dont ils dérivent, ainsi que de l'acide cyanhydrique et une amine primaire ; ce dernier fait avait déjà été constaté par Ladenburg. Les expériences ont porté sur l' α -naphtonitrile, le benzonitrile et le p.-tolunitrile. Lorsqu'il s'agit d'hydrocarbures donnant facilement des produits d'addition avec l'hydrogène, ce

sont des hydrures qui prennent naissance; — tel est le cas, par exemple, pour les deux naphtonitriles qui se décomposent d'après la réaction suivante :



Quant à la base primaire qui se forme en même temps, elle se présente aussi à l'état de produit d'addition avec l'hydrogène; les naphtonitriles, par exemple, donnent non pas directement les naphtobenzylamines, mais leurs dérivés tétrahydrogénés. F. R.

Action du sodium et de l'alcool sur l' α -naphtonitrile, le benzonitrile et le telunitrile; E. BAMBERGER et W. LODTER (D. ch. G., t. 30, p. 1703). — Naphtonitrile. — On ajoute peu à peu 18 grammes de sodium à une solution bouillante de 10 parties d' α -naphtonitrile dans 150 grammes d'alcool absolu; il se passe une réaction violente qu'on entretient jusqu'à ce que tout le sodium soit ajouté, puis on chasse au moyen d'un courant de vapeur d'eau le dihydrure de naphthaline et le tétrahydure de naphtobenzylamine qui se sont formés, on les sépare en extrayant par l'éther le produit de la distillation additionné de lessive de soude, puis en traitant l'extrait étheré par l'acide chlorhydrique étendu.

Dihydure de naphthaline $C^{10}H^{10}$. — Ce composé se présente sous la forme d'un liquide incolore, possédant l'odeur de la naphthaline, bouillant à 211° et se concrétant par le froid en tables fusibles à $15^\circ,5$.

On obtient un dihydure identique par l'action du sodium sur une dissolution alcoolique de naphthaline.

On peut le décomposer en naphthaline et hydrogène, soit en le faisant passer par un tube chauffé au rouge, soit indirectement en le bromant et en éliminant ensuite deux molécules d'acide bromhydrique.

Le dibromure de dihydronaphtaline $C^{10}H^{10}Br^2$ s'obtient par l'action du brome sur une solution froide du dihydure dans le chloroforme. Il fond à $73^\circ,5-74^\circ$ et se décompose très facilement, soit par l'action de la chaleur soit par celle de l'acide sulfurique ou de la potasse alcoolique, en acide bromhydrique et naphthaline.

Tétrahydure de naphtobenzylamine ($C^{10}H^{11}-CH^3$)AzH ^{2} . — On sépare ce composé du dihydure de naphthaline, comme il a été dit ci-dessus, et on le recueille à l'état de chlorhydrate en évaporant la solution aqueuse séparée de l'éther, après l'avoir agitée avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Le tétrahydure de naphtobenzylamine se présente sous la forme

d'une huile visqueuse, bouillant à 269-270°; c'est une base énergique dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches et le chloroplatinate en aiguilles jaunes.

Les auteurs ont obtenu un tétrahydrure identique en réduisant la naphthobenzylamine en solution alcoolique.

L'action du sodium sur le naphtonitrile en présence de l'alcool donne encore naissance à de l'ammoniaque, à de l'acide cyanhydrique, à de l'acide naphtoïque et à de l'amide naphtoïque, substances dont les trois dernières ont été décelées dans le résidu de la distillation avec la vapeur d'eau.

50 grammes de naphtonitrile ont donné 22 grammes de dihydrure de naphthaline et 11 grammes de tétrahydrure de naphthobenzylamine.

Le *benzonitrile*, traité de la même manière, se décompose en benzine, benzylamine, acide cyanhydrique et en acide benzoïque.

Le *p.-tolunitrile*, de même que le précédent, se saponifie en partie et le reste se décompose en acide cyanhydrique, toluène et



Cette base est une huile incolore, difficilement soluble dans l'eau, bouillant à 195°; c'est une base monoacide dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles fusibles à 234-235° et le chloroplatinate en grosses tables quadrangulaires.

F. R.

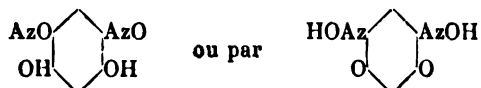
Action du sodium sur une solution alcoolique de β -naphtonitrile; E. BAMBERGER et O. BECKMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1711). — On obtient, par l'action du sodium sur une solution alcoolique de β -naphtonitrile, le même dihydrure de naphthaline qu'avec l' α -naphtonitrile, du tétrahydrure de β -naphthobenzylamine de l'acide cyanhydrique, de l'acide β -naphtoïque et souvent son amide fusible à 192°.

Le *tétrahydrure de β -naphthobenzylamine* $C^{10}H^{11}.CH^3.AzH^3$ est une huile claire, bouillant à 270°, 2 et qui ne se concrète pas; à l'état de pureté elle n'est pas fluorescente, mais la présence de traces de corps étrangers lui communique une magnifique fluorescence bleue. C'est une base monoacide dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles fusibles à 228,5-229° et le chloroplatinate en petites aiguilles. Le sulfate est remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise en prismes brillants.

100 grammes de β -naphtonitrile ont donné 70 grammes du chlorhydrate de la base et 10 grammes de dihydrure de naphthaline.

F. R.

Sur la dinitroso-orceine et la dinitroso-résorcine;
H. GOLDSCHMIDT et J. STRAUSS (*D. ch. G.*, t. 30,
 p. 1607). — La formation des nitrosophénols au moyen des qui-
 nones et du chlorhydrate d'hydroxylamine les a fait considérer,
 comme on le sait, par l'un des auteurs, comme des dérivés de la
 quinone, soit comme des *quinonoximes*, mais jusqu'à présent les
 dérivés nitrosés des phénols polyvalents ont été peu étudiés au
 point de vue de leur constitution; on peut se demander, par
 exemple, s'ils renferment le groupe nitroso ou le groupe isoni-
 troso, c'est-à-dire s'ils doivent être représentés par



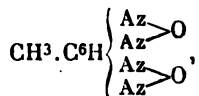
Dans ce dernier cas, la dinitrosorésorcine serait une diquinoyl-
 dioxime et devrait présenter des analogies avec l'o.-nitrosonaphtol
 ou β -naphtoquinonoxime. Elle devrait en particulier, comme celle-
 ci, échanger facilement ses atomes d'oxygène contre des groupes
 oximidés.

Après avoir fait quelques essais préliminaires avec la dinitroso-
 résorcine, les auteurs, ayant obtenu des composés difficiles à isoler,
 ont pris comme point de départ la dinitroso-orceine.

En faisant agir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur la dinitroso-
 orceine, ils ont obtenu une combinaison $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H} (\text{AzOH})^4$ qui est
 bien une *toluidiquinoyl-tétroxime*



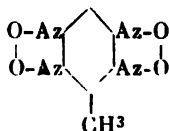
Ce composé, renfermant deux paires de groupes isonitroso en
 position ortho, devait se comporter comme la β -*naphtoquinone-*
dioxime; c'est, en réalité, le cas: il perd facilement comme elle
 deux molécules d'eau pour se transformer en un anhydride



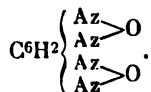
fusible à 47°.

Il suffit pour cela de faire bouillir la tétroxime avec de l'anhy-
 dride acétique et de couler le produit de la réaction dans une lessive
 de soude étendue. Il se sépare une huile, qui se concrète bientôt et
 qu'on purifie par cristallisation dans la benzine et l'éther.

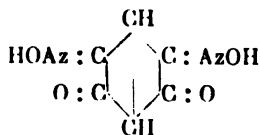
Enfin, la toluidiquinoyl-tétroxime, oxydée en solution alcaline par le ferricyanure de potassium, fournit une combinaison $C^7H^4Az^4O^4$, cristallisant en aiguilles fusibles à 103° et qui, par analogie avec le produit d'oxydation de la naphthoquinonedioxime, peut être représentée par la formule de constitution



Les auteurs ont répété ces expériences avec la dinitrosorésorcine; ils n'ont pas pu isoler la *diquinoyl-tétroxime* $C^6H^2(AzOH)^4$ qui doit prendre naissance par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la dinitroso-résorcine; mais ils ont pu isoler et analyser l'anhydride correspondant, qui cristallise en aiguilles fusibles à 61° .



L'analogie complète des dérivés de la dinitroso-orcine et de la dinitroso-résorcine, avec ceux de la naphthoquinone-dioxime, permet de considérer ces composés nitrosés comme des dérivés *isonitrosés* et de représenter la dinitroso-résorcine par la formule de constitution



F. R.

Sur la purpurogalline; R. NIETZKI et T. STEINMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1277). — La purpurogalline a été découverte par Aimé Girard, qui l'a obtenue par l'oxydation du pyrogallol et qui lui a attribué la formule $C^{20}H^{16}O^9$. La pyrogalloquinone, obtenue par Wichelhaus par l'action de la quinone sur le pyrogallol, a été reconnue identique à la purpurogalline par de Clermont et Chautard. Cette identité est confirmée par les auteurs. D'après eux, le meilleur oxydant du pyrogallol est le nitrite de sodium, d'après une méthode inédite de Nölting. A une dissolution refroidie de pyrogallol acidifiée par l'acide acétique, on ajoute du nitrite de sodium aussi longtemps qu'il se dégage en abondance du bioxyde

d'azote. Le corps qui se précipite est purifié par cristallisation dans l'acide acétique, en présence de noir animal.

La purpurogalline, chauffée avec l'anhydride acétique, fournit un dérivé tétracétylé (de Clermont et Chautard).

En distillant la purpurogalline avec du zinc en poudre, on obtient de la naphthaline d'une manière très nette.

La formation de la purpurogalline, qui est accompagnée d'un abondant dégagement d'acide carbonique, est un exemple intéressant de la transformation d'un corps de la série de la benzine en un dérivé de la naphthaline. La teneur en hydrogène, très élevée pour un dérivé de la naphthaline, parle plutôt en faveur d'un hydrure de cette substance.

G. DE B.

Dérivés de l'ortho-benzoquinone; TH. ZINCKE

(D. ch. G., t. 20, p. 1776). — On sait que Stenhouse et Groves ont préparé une naphthoquinone (β) appartenant à la série ortho. L'auteur s'est proposé de préparer le dérivé correspondant de la benzine, les substances qui devaient servir de point de départ à cette préparation, l'o-amidophénol et la pyrocatechine étant connus depuis longtemps; mais il n'a pu arriver au résultat désiré. Il a alors essayé de préparer les dérivés halogénés de cette benzoquinone, et a finalement obtenu, en partant de la pyrocatechine, des substances qu'il décrit comme tétrabromo- et tétrachloro-o-benzoquinone.

Tétrabromo-o-benzoquinone $C_6Br_4O_2$. — On l'obtient soit en oxydant la tétrabromo-pyrocatechine, en solution dans l'acide acétique, par de l'acide nitrique de densité 1,4, étendu avec de l'acide acétique cristallisable, soit en dissolvant la pyrocatechine dans l'acide acétique et ajoutant du brome en excès, en maintenant le produit de la réaction presque à l'ébullition.

On purifie la quinone obtenue en la dissolvant dans l'acide acétique à chaud et laissant refroidir rapidement.

La tétrabromo-o-benzoquinone cristallise en prismes ou en tables fusibles à 150-151°, facilement solubles dans l'éther, la benzine, l'alcool et l'acide acétique; elle a des propriétés oxydantes très énergiques et fournit, avec l'aniline et la p.-toluidine, des combinaisons caractéristiques; le dérivé avec l'aniline est en feuillets ou en aiguilles fusibles à 172-173°.

La **tétrachloro-o-benzoquinone** $C_6Cl_4O_2$, dont la préparation est un peu plus difficile que celle du dérivé bromé, fond à 131-132°.

F. H.

Hydroxylamines aromatiques; A. MICHAEL et G. M. BROWNE [*Journ. f. prakt. Ch.* (2) t. 33, p. 358]. — Une solution alcoolique de chlorure de picryle, additionnée d'une solution aqueuse d'hydroxylamine, laisse déposer des cristaux jaunes, fusibles à 169°, 3, sublimables sans décomposition, et répondant à la formule d'une *dipicrylhydroxylamine* $[C^6H^2(AzO^2)^3]^2Az.OH$.

La *picrylhydroxylamine* $C^6H^2(AzO^2)^3.AzOH$ peut être obtenue par le mélange d'une solution alcoolique d'éther picrique avec une solution aqueuse d'hydroxylamine, et l'évaporation spontanée du mélange : elle se présente en aiguilles jaunes et soyeuses, fusibles à 99-100°, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

AD. F.

Sur les dérivés chloro-azotés du groupe aromatique; R. HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1569). — Lorsqu'on fait agir le chlorure de chaux sur une solution d'acide amidophénolsulfonique, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient, après dépôt d'une petite quantité de quinone, une solution claire et jaune de l'acide *quinonechlorimidosulfonique*. Cette réaction, qui se passe sans élimination du groupe sulfo, prouve que celui-ci n'est pas lié, dans l'acide amidophénolsulfonique, à l'atome d'azote, mais bien au noyau de l'amidophénol.

La formation de dérivés chloro-azotés, par l'action du chlorure de chaux sur les amines aromatiques, paraît être générale, d'après les recherches de l'auteur, qui a préparé ainsi le chlorure de l'acétanilide, ceux de la p.-amidodiméthylaniline, de l'acide sulfanilique, de l'acide naphthionique et de l'acide m.-amidobenzoïque.

Tous ces dérivés ont été décelés au moyen de leurs réactions colorées; mais l'auteur se propose d'y revenir aussitôt qu'il aura pu isoler l'un de ces corps.

F. R.

Sur l'hydrazide de la tétraméthyldiamidobenzophénone; J.-H. ZIEGLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1111). — L'auteur conteste l'assertion de Münchmeyer, d'après laquelle la tétraméthyldiamidobenzophénone ne se combine pas à la phénylhydrazine. La condensation s'effectue très facilement en opérant de la manière suivante : on chauffe une dissolution de 1 molécule de phénylhydrazine et de 1 molécule de l'acétone en question dans l'acide chlorhydrique étendu. La liqueur se colore en jaune intense; quelques minutes d'ébullition suffisent à achever la réaction. En neutralisant le liquide par le carbonate de sodium, le produit de condensation se sépare sous la forme de flocons jaunes, insolubles

dans l'eau, solubles dans les acides étendus et fusibles à 174-175°. Au-dessus de son point de fusion, ce corps se décompose en dégageant une odeur de carbylamine.

En dissolvant l'hydrazide dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une liqueur verte, qui, par addition de glace, passe successivement au rouge et puis au jaune. Ces réactions sont analoges à celles de la safranine.

L'hydrazide $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{Az}.\text{C}^6\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{Az}.\text{C}^6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{C} = \text{Az} - \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}_5$, dissous dans l'acide chlorhydrique et additionné goutte à goutte d'une dissolution de dichromate de potassium, fournit un produit d'oxydation qui se sépare en flocons verts, solubles en outre dans l'acide acétique, qui sont décomposés avec formation d'un liquide brun par les acides minéraux.

L'acide nitreux agit également comme oxydant sur l'hydrazide.

G. DE B.

Préparation de la benzylamine et de la phényl-éthylamine; W.-A. HOOGEWERFF et van DORP

(*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 3, p. 252). — Il est avantageux, au point de vue du rendement et de la pureté du produit, de modifier ainsi le procédé Hofmann dans la préparation de la benzylamine $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}_2\text{AzH}_2$. On mélange 1 molécule de brome avec la lessive de potasse (4 mol.) et on ajoute cette solution à 1 molécule d'amide phénylacétique $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{COAzH}_2$; on agite jusqu'à ce que l'amide soit complètement dissoute, on chauffe et on chasse la base par un courant de vapeur d'eau.

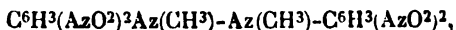
La benzylamine, ainsi préparée, bout à 182-184°. Le chlorhydrate fond à 255°,5-258°.

La phényléthylamine se prépare d'une manière analogue au moyen de l'amide β -phényl-propionique $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COAzH}_2$.

P. A.

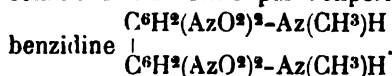
Sur l'isodinitrodiméthylaniline; P. van ROM-

BURG (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 3, p. 240). — M. Mertens ayant fait bouillir du phénol avec le produit de la réaction de l'acide azotique sur l'isodinitrodiméthylaniline, attribue au corps rouge qui se forme la constitution :



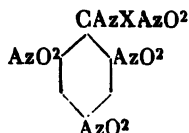
ce qui en fait le tétranitrodiméthylazobenzol (*D. ch. G.*, t. 19, p. 2123). Or, telle n'est pas la constitution de ce corps, qui est identique,

comme on l'a vérifié par l'expérience, avec la tétranitrodiméthyl-



P. A.

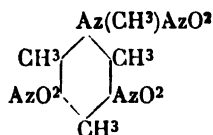
Nitramine dérivée de la mésidine; E.-A. KLOB-BIE (*R. des Tr. ch. des Pays-Bas*, t. 6, p. 31). — M. van Rom-burg a montré (t. 41, p. 203) que l'acide azotique, en réagissant sur les amines disubstituées, donne un dérivé tétranitré de la forme:



Il était intéressant de voir comment réagirait l'acide azotique sur la mésidine substituée où les places 2, 4 et 6 sont occupées.

La mésidine a été préparée en partant du mésitylène. L'acide azotique transforme ce carbure en dérivé dinitré, dont la réduction est difficile. On y parvient en chauffant en tubes scellés à 110-115°, un mélange d'une solution alcoolique du corps nitré avec une solution aqueuse concentrée de sulfure d'ammonium.

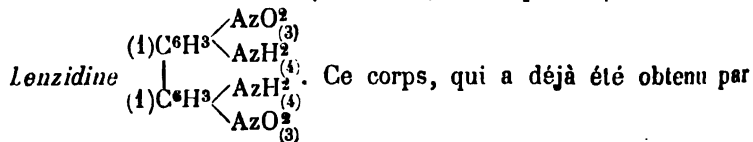
L'amine nitrée, fusible à 73°, est transformée en mononitromésitylène par l'acide azoteux en solution alcoolique; et le mononitromésitylène, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit la mésidine. Celle-ci est convertie en diméthylmésidine par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique à 220°. La diméthylmésidine $\text{C}^6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{Az}(\text{CH}_3)_2$ distille à 213-216°. L'acide azotique la transforme en dérivé tétranitré, qui ne peut être que



Cette dinitromésitylène-méthylnitramine fond à 137-138°. Elle est soluble dans la benzine, l'éther acétique, l'acétone. Elle n'est pas attaquée par la potasse alcoolique.

P. A.

Sur quelques dérivés de la benzidine; P. BRUN-NER et O.-N. WITT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1023). — Dinitro-



Strakosch (*Bull. t. 17*, p. 519), se prépare au moyen de la diacétylbenzidine ($C^6H^4.AzH.C^2H^3O$)². On fait bouillir la benzidine avec de l'acide acétique cristallisable dans un appareil à reflux. On dissout 1 partie de la diacétylbenzidine ainsi obtenue dans 10 parties d'acide nitrique ($D = 1,48$) refroidi à 0°. Lorsque la dissolution est complète, on ajoute de la glace et de l'eau; le dérivé dinitré se sépare; on filtre et on lave à l'eau bouillante. Le rendement est de 98 0/0 de la théorie en dérivé acétyldinitré. On chauffe une partie de ce corps au bain-marie avec 1 partie de potasse caustique concentrée, après addition d'une petite quantité d'alcool.

Le groupe acétyle est ainsi éliminé, et il se sépare des aiguilles rouges de *dinitrobenzidine*, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le phénol. Ce corps est doué de propriétés basiques faibles. Traité par le nitrite de sodium, il se transforme en un dérivé diazoïque, qui se combine à l'acide naphthionique pour donner une matière colorante violette, teignant le coton sans mordant en nuances pareilles au violet d'alizarine.

Tétramidodiphényle $\begin{matrix} C^6H^3(AzH^2)^2 \\ | \\ C^6H^3(AzH^2)^2 \end{matrix}$. — On chauffe au bain-marié de la dinitrobenzidine avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique. On ajoute de l'étain, pour reformer du chlorure stanneux, on étend d'eau et on précipite le métal par l'hydrogène sulfuré; on évapore rapidement dans un courant d'hydrogène sulfuré. Il se dépose des aiguilles incolores d'un chlorhydrate, qu'on filtre et qu'on lave à l'alcool chargé d'acide chlorhydrique et qui a pour formule $C^{12}H^6(AzH^2HCl)^4 + 2H^2O$. Ce chlorhydrate est soluble dans l'eau; par addition d'acide sulfurique étendu, il se précipite un sulfate, très peu soluble à froid. La base libre, obtenue par addition d'ammoniaque au chlorhydrate, forme des lamelles à éclat argentin, qui se colorent très rapidement en noir.

Le nitrite de sodium colore la dissolution du chlorhydrate en brun; il se précipite ensuite un dérivé azimidé, soluble sans décomposition dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le tétramidodiphényle se combine aux orthodiacétones, pour donner des corps appartenant au groupe des azines. On a préparé les combinaisons avec la *phénanthrènequinone*, la *β-naphtoquinone* et le *benzile*.

Ces réactions prouvent que le tétramidodiphényle renferme deux paires de groupes AzH^2 en ortho; la benzidine étant un diparadé-*rivé*, les deux groupes AzO^2 de la dinitrobenzidine doivent être en *méta* relativement aux carbones qui réunissent les deux phényles.

Métadinitrodiphényle $\text{AzO}_{(3)}^3 - \text{C}^6\text{H}_{(1)}^4 - \text{C}^6\text{H}_{(1)}^4 - \text{AzO}_{(3)}^3$. — On broie de la dinitrobenzidine avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à dissolution complète, et on ajoute avec précaution de l'eau, de manière à avoir un magma brun du sulfate; on refroidit avec de la glace et on ajoute, petit à petit et en agitant, du nitrite de sodium solide, jusqu'à ce que le liquide cesse de se troubler par addition d'eau. On ajoute alors 5 parties d'alcool absolu et on fait bouillir jusqu'à cessation du dégagement d'azote. On étend d'eau, on filtre, on lave et on purifie par cristallisation dans l'alcool; le rendement est théorique. Le dinitrodiphényle cristallise en petites aiguilles orangées, fusibles à 197-198.

M.-diamidodiphényle $\text{AzH}_{(3)}^3 - \text{C}^6\text{H}_{(1)}^4 - \text{C}^6\text{H}_{(1)}^4 - \text{AzH}_{(3)}^3$. — On peut réduire le corps précédent par Sn et HCl ou par le chlorure stanneux en solution alcoolique; le chlorhydrate, obtenu par les procédés usuels, est transformé en dérivé acétylé par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium anhydre. On traite par l'eau et on purifie le dérivé acétylé par cristallisation dans l'acide acétique; on obtient ainsi de longues aiguilles, fusibles à 257-258°. Soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, il donne par le refroidissement de belles aiguilles du sulfate. Par un alcali, on obtient la base libre, sous la forme d'une huile qui se solidifie au bout de quelques jours.

En faisant agir l'acide nitreux sur le m.-diamidodiphényle et en associant le dérivé tétrazoïque ainsi obtenu au naphthionate sodique, on obtient une matière colorante orangée, isomère du *rouge Congo*, qui teint le coton non mordancé sur bain de savon en bel orange. Toutefois, il est difficile d'arriver ainsi à des nuances bien nourries, l'affinité de la matière colorante pour la fibre végétale étant beaucoup moindre que celle du rouge Congo. La propriété des couleurs de benzidine de se fixer sur la fibre végétale non mordancée est due non seulement à la nature du groupement diphénylique, mais encore à la position relative des AzH^3 dans la molécule.

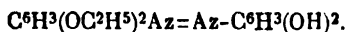
G. DE B.

Sur la réaction de Griess appliquée aux amidophénols et sur quelques dérivés de l'orthobenzine-azorésorcine; W. FUKALL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1136). — *Action de l'acide nitreux sur l'amidodiéthylrésorcine*. — En opérant on liqueur aqueuse, on remarque d'abord une solution bleue, virant rapidement au brun sale; en faisant bouillir, il se dégage de l'azote et il se forme des résines, solubles en partie dans la potasse

caustique, ainsi qu'une huile volatile, à odeur particulière. La partie soluble dans la potasse renferme de petites quantités d'un produit qui cristallise en fines lamelles, fusibles à 54°, 5.

Si l'on fait agir le gaz nitreux sur le chlorhydrate d'amidodiéthyl-résorcine, mis en suspension dans l'éther, on parvient à isoler le dérivé diazoïque $C^6H^3(OC^2H^5)^2Az = Az - Cl$. Ce corps n'est stable qu'à 0°; il se dissout en jaune verdâtre dans l'eau, et donne à chaud les mêmes produits de décomposition que les corps cités précédemment. Le corps huileux, qui est un des produits de la réaction, bout à 222-229° et est constitué par la *diéthylrésorcine* $C^6H^3(OC^2H^5)^2$ identique à la substance obtenue par Barth et Senhofer, en éthyliant directement la résorcine.

Le dérivé diazoïque $C^6H^3(OC^2H^5)^2Az = AzCl$ se combine à la résorcine pour donner une matière colorante d'un rouge carmin, qui sera décrite plus loin et qui a pour formule



Tétréthyl-dirésorcine $C^{12}H^6(OC^2H^5)^4$. — On chauffe au réfrigérant à reflux 2 grammes de dirésorcine avec 2 grammes de potasse caustique et 5^{gr}, 6 d'iodure d'éthyle en solution alcoolique. On évapore l'alcool, on dissout dans l'éther, et on traite par un alcali; la dissolution étherée est évaporée et lavée: on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il se dépose des lamelles incolores, volumineuses, fusibles à 110°.

Diéthylrésorcine-paraazorésorcine



Ce corps, qui a déjà été mentionné plus haut, se produit aisément par l'action du dérivé diazoïque $C^6H^3(OC^2H^5)^2Az = Az - Cl$, sur une solution alcaline de résorcine. On précipite la matière colorante formée par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on lave et on fait cristalliser dans l'alcool; on obtient des prismes à reflets verts, fusibles à 193-195°, solubles dans les alcalis caustiques en rouge-orangé.

Dérivés de l'orthobenzine-azo-résorcine $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3(OH)^2$.

— En faisant agir le chlorure de diazobenzine $C^6H^5 - Az = Az - Cl$ sur la résorcine, on obtient, à côté d'une certaine quantité de dérivés diazoïques, très peu solubles dans la soude caustique, la *parabenzine-azo-résorcine* $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ en quantité dominante. Mais à côté de ce dérivé, on obtient une petite quantité de son isomère, appartenant à l'orthosérie.

Pour isoler ce dernier, on traite le produit d'éthylation de la

p.-benzine-azo-résorcine brute par l'alcool, et on laisse refroidir; le dérivé de la parasérie cristallise par le refroidissement, tandis que l'ortho reste dans la liqueur noire. On évapore l'alcool, on reprend par l'éther, on lave à l'eau, on traite par un alcali et on décante le liquide aqueux; on met le corps en liberté par un acide et on épuise par l'éther; on évapore le dissolvant et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool étendu et bouillant. Il se dépose par le refroidissement de fines aiguilles d'un rouge carmin, fusibles à 180°, constituées par l'éther ortho-mono-éthylque



Par éthylation ultérieure du corps précédent, on obtient l'éther diéthylique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az}=\text{Az-C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ qui cristallise en larges lamelles, rappelant comme aspect l'azobenzine, et fusibles à 90°.

Chlorhydrate d'o-amidodiéthylrésorcine $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OC}^2\text{H}^5)^2\text{AzH}^2.\text{HCl}$.

— On réduit l'éther orthodiéthylique, comme le dérivé correspondant de la para-série, par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique en présence d'alcool. On précipite le chlorhydrate par addition d'acide chlorhydrique concentré. Il cristallise en belles aiguilles se colorant rapidement à l'air. Pour obtenir la base libre, on sature d'hydrogène sulfuré la solution du chlorhydrate et on précipite par le carbonate de sodium. On filtre, on lave avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré et on dessèche dans le vide.

L'orthoamidodiéthylrésorcine cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 124°, qui s'oxydent très rapidement à l'état humide. En faisant passer un courant d'air à travers la base mise en suspension dans l'eau, on obtient un précipité rouge volumineux, qui cristallise dans l'alcool bouillant en belles aiguilles d'un rouge brun, fusibles à 207° et ayant pour formule $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^3$. Ce corps est très stable; il se sublime presque sans décomposition, et les réducteurs le décolorent; au contact de l'air, la coloration apparaît de nouveau.

Diéthylrésorcine-orthoazorésorcine



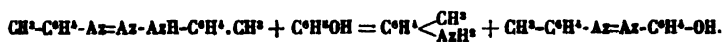
On l'obtient d'une manière analogue au dérivé de la para-série. Elle cristallise dans l'alcool étendu en belles aiguilles orangées, fusibles à 182°, 5.

G. DE B.

Sur une réaction générale des dérivés diazoamidés, K. HEUMANN et L. OCONOMIDES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 904). — *Action de la diazoamidobenzine sur la résorcine.* — On ajoute la diazoamidobenzine à de la résorcine en fusion; il y a

dissolution accompagnée d'un léger dégagement d'azote. Le produit obtenu est soluble dans les alcalis, précipité par les acides et est identique à la *benzine-azo-résorcine* $C^6H^5 - Az = Az - C^6H^3(OH)^2$ de Typke, fusible à 161° ; il se forme en même temps une molécule d'aniline; la diazoamidobenzine agit ici exactement comme le chlorure de diazobenzine.

Action du diazoamidoparatoluène sur le phénol. — La réaction entre ces deux corps est exprimée par l'équation suivante :



Le corps azoïque obtenu fond à 151° . En remplaçant dans cette réaction le phénol par la résorcine, on obtient la *p.-toluène-azo-résorcine* $CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot Az = Az \cdot C^6H^3(OH)^2$, qui cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 184° .

Chlorobenzine-azo-phénol $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \\ Az \end{smallmatrix} = Az = Az \cdot C^6H^4OH$. — S'obtient par l'action du dérivé diazoamidé de la p.-chloraniline sur le phénol. Il cristallise en aiguilles orangées, fusibles à $151-152^\circ$.

Acide azophénol-benzine-carbonique $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CO^2H \\ \diagup \\ Az \end{smallmatrix} = Az = Az \cdot C^6H^3OH$. — On chauffe au bain-marie le dérivé diazoamidé de l'acide m.-amido-benzoïque avec du phénol; la réaction est assez lente et il se forme une quantité notable de résines, provenant de la décomposition de l'acide diazoamido-m.-benzoïque. On reprend par l'eau et la soude caustique et on ajoute un acide à la liqueur filtrée; en reprenant par l'éther, le corps azoïque se dissout, tandis que l'acide m.-amido-benzoïque régénéré reste dans les eaux-mères.

L'acide azophénol-benzine-carbonique fond à 220° .

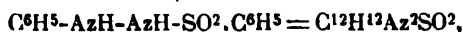
Action du diazoamidobenzine-p.-toluène sur le phénol. — On sait, d'après Griess, que le corps obtenu en faisant agir la toluidine sur la diazobenzine est identique à celui qui prend naissance par l'action de l'aniline sur le diazotoluène. En faisant agir le dérivé diazoamidé sur le phénol, les auteurs ont obtenu un mélange d'aniline et de p.-toluidine régénérée, et un mélange de deux corps azoïques, probablement d'*oxyazobenzine* $C^6H^5 - Az = Az \cdot C^6H^4 \cdot OH$ et de *toluène-azo-phénol* $C^6H^4 \cdot \begin{smallmatrix} CH^3 \\ \diagup \\ Az \end{smallmatrix} = Az = Az \cdot C^6H^4 \cdot OH$.

En remplaçant le phénol par la résorcine, on obtient de même un mélange d'aniline et de toluidine et un mélange de corps azoïques.

Les dérivés chlorés de la diazoamidobenzine donnent les mêmes réactions. Par exemple, le corps obtenu avec la p.-chloraniline,

l'acide nitreux et l'aniline $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, ou la toluidine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Az} = \text{Az} - \text{AzH} - \text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ donne avec le phénol des dérivés azoïques en régénérant la parachloraniline. G. DE B.

Sur les sulfazides; H. LIMBRIGHT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1238). — En traitant les amines aromatiques, en dissolution dans l'alcool chargé d'acide sulfureux, par l'acide nitreux, on obtient les *sulfazides* de E. Fischer. Le premier représentant de cette classe, la *phénylbenzine-sulfazide*



peut être préparé de la manière suivante, qui sert de type aux réactions de cette catégorie.

On dissout 10 grammes d'aniline dans un grand excès d'alcool, chargé d'acide sulfureux, on refroidit au-dessous de 0° et on ajoute très lentement une dissolution concentrée de nitrite de potassium. Pour 1 molécule d'aniline, on emploie le double de la quantité théorique, soit 2 molécules de nitrite de potassium. L'acide sulfureux doit être en grand excès par rapport au nitrite. On laisse reposer à froid pendant vingt-quatre ou trente-six heures et on précipite par l'eau; on épuise le produit par une petite quantité de chloroforme, qui dissout les résines; un traitement à l'acide chlorhydrique étendu enlève l'excès de base, qui n'a point pris part à la réaction.

Pour transformer la sulfazide en *acide sulfinique*, on distille dans un courant de vapeur d'eau avec de l'eau de baryte jusqu'à cessation de formation de benzine. Le résidu est décoloré par le noir animal et donne le sel de baryum correspondant, à l'état de pureté.

Métanitrophénylnitrobenzinesulfazide $\text{C}^{12}\text{H}^{10}(\text{AzO}^2)^2\text{Az}^2\text{SO}^2$. — Poudre jaune clair, formée d'aiguilles microscopiques, fusible à 160-162°.

Acide métanitrobenzinesulfinique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^2)(\text{SO}^2\text{H})$. — Aiguilles soyeuses, fusibles à 95°, solubles dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, et qui s'oxydent à l'air en se transformant en dérivés sulfonés. Le sel de baryum cristallise en prismes jaunâtres très solubles dans l'eau. Le sel potassique est jaunâtre, et cristallise en prismes très solubles dans l'eau. Le sel d'argent est très peu soluble dans l'eau froide, et cristallise en longues aiguilles soyeuses.

Paranitrophénylnitrobenzinesulfazide

Ce corps ressemble en tous points au dérivé de la métasérie. Il fond à 160°. L'acide sulfonique correspondant cristallise en lamelles fusibles à 120°, moins solubles dans l'éther que le méta-dérivé. Le *sel barytique* cristallise en prismes jaunâtres qui renferment 1 molécule d'eau de cristallisation.

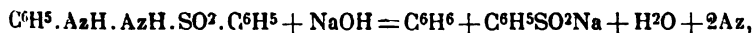
Orthocrésyltoluènesulfazide $C^{14}H^{16}Az^2SO^2$. — Aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 140-142° en se décomposant.

Acide orthotoluènesulfonique $C^7H^7.SO^2H$. — Longues aiguilles jaunâtres, solubles dans l'éther, fusibles à 80°. Son sel barytique $(C^7H^7SO^2)^2Ba + 3H^2O$ est aisément soluble dans l'eau.

Paracrésyltoluènesulfazide $C^{14}H^{16}Az^2SO^2$. — Fines aiguilles, fusibles à 140°. Le *paracrésylsulfinite de baryum* $(C^7H^7SO^2)^2Ba$ cristallise en lamelles.

Nitocrésylnitrotoluènesulfazide $C^{14}H^{14}(AzO^2)^2Az^2SO^2$. — Le point de départ est la *p.-nitro-orthotoluidine* fusible à 107°. On obtient la sulfazide sous la forme de prismes, d'un jaune clair, fusibles à 140-142° en se décomposant.

L'auteur admet que la décomposition des sulfazides par les alcalis d'après l'équation :



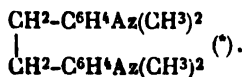
est précédée de la formation d'un produit intermédiaire du type $C^6H^5.AzH.AzNa.SO^2.C^6H^5$ qui a été du reste isolé à l'état impur par Escales, en faisant agir l'alcoolate de sodium sur la phénylbenzinesulfazide.

G. DE B.

Sur les dérivés du diphenyléthane ; K. HEUMANN

et J. WIERNIK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 909). — Les auteurs ont cherché à se rendre compte du nombre minimum de reste d'amines ou de phénols qui, introduit dans la molécule du méthane ou de l'éthane, donne de véritables leucobases de matières colorantes. En remplaçant un atome d'hydrogène du méthane par le reste $C^6H^4.AzH^2$, on obtient la toluidine ; deux restes d'amines conduisent au diamidodiphenylméthane, dont le dérivé tétraméthylé $CH_2 < \begin{matrix} C^6H^4-Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4-Az(CH^3)^2 \end{matrix}$ a été obtenu par Hanhart, par l'action de l'iodure de méthylène sur la diméthylaniline. Or, ce corps donne par une oxydation ménagée une véritable matière colorante d'un bleu verdâtre. Il suffit donc de deux restes d'amine dans la molécule du méthane pour donner une véritable leucobase.

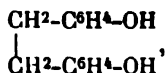
En faisant agir le bromure d'éthylène sur la diméthylaniline, Schoop a obtenu un dérivé du diphényléthane



Ce corps, soumis à l'action de l'acide acétique étendu et du peroxyde de plomb, fournit une coloration bleue, puis verte, qui toutefois ne peut en aucune façon être fixée sur la fibre. Il ressort de ce fait que l'introduction dans la molécule de l'éthane de deux restes d'amine ne suffit pas pour donner un corps à fonction de leucobase.

L'introduction dans la molécule de l'éthane de deux restes de phénols ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) ne suffit pas pour donner une leucobase.

Les auteurs, en effet, en traitant le *p.-diamidodibenzyle* par le nitrite sodique et l'eau bouillante, ont obtenu le phénol correspondant



qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses, fusibles à 189° , et qui ne fournissent aucune matière colorante à l'oxydation.

En revanche, un dérivé de l'éthane qui renferme $3(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$, constitue une leucobase qui fournit par oxydation un corps teignant la laine. Un corps de ce genre a été obtenu par Wislicenus, en faisant agir l'éther dichloré $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl-O-C}_6\text{H}_5$ sur le phénol.

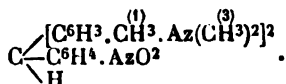
Le triphénoléthane ou trioxytriphényléthane dissymétrique $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{-OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-OH} \end{array} \end{array}$ donne par l'oxydation une véritable matière colorante.

G. DE B.

Sur les dérivés du triphénylméthane ; ED. KOCH
(D. ch. G., t. 30, p. 1562). — L'auteur a étudié les produits de condensation de la benzaldéhyde et des amines de la série méta. Il a trouvé que ces amines sont moins susceptibles de donner des dérivés cristallisés du triphénylméthane que celles de la série ortho ; les amines tertiaires cependant lui ont donné quelques produits intéressants.

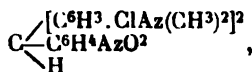
(*) Dans cette réaction il se forme en outre un corps liquide, basique, se colorant en bleu à l'air et par le chloranile et en brun par le peroxyde de plomb et l'acide acétique.

La diméthyl-*m*.-toluidine, par exemple, se condense facilement, en présence de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique, avec la *p*.-nitrobenzaldéhyde; on obtient des feuillets brillants, fusibles à 224°, de tétraméthyl-ditolyl-nitro-phénylméthane



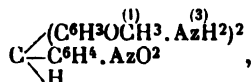
Le *picrate* de cette base fond à 190°, et la *leucobase* dérivée fond à 139°; elle donne avec le chloranile une coloration rouge qui passe rapidement au brun sale.

La diméthyl-*m*.-chloraniline donne avec la *p*.-nitrobenzaldéhyde le tétraméthyl-dichloronitro-triphénylméthane



en feuillets fusibles à 208°. Son *picrate* fond à 189° et la *leucobase* à 181°. Cette dernière ne donne par oxydation aucune matière colorante.

La *m*.-anisidine et la *p*.-nitrobenzaldéhyde fournissent une base cristallisée en feuillets fusibles à 189°



dont la *leucobase* se colore à l'air en violet-bleu intense.

Les sels doubles de platine des leucobases citées sont facilement décomposables.

A l'exception de la leucobase dérivée de l'anisidine, les leucobases, dont deux positions méta du noyau benzénique sont occupées, paraissent peu susceptibles de fournir des matières colorantes.

F. R.

Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthylène et sur la triméthylènediphényldiamine; A. HANSEN (D. ch. G., t. 30, p. 781.) — La triméthylène-diphényldiamine, qui a servi à ces expériences, a été préparée de la manière suivante :

On chauffe au bain-marie 4 molécules d'aniline avec 1 molécule de bromure de triméthylène. La réaction achevée, on enlève par l'eau le bromhydrate d'aniline formé; la triméthylènediphényl-

diamine $C^6H^5AzH.CH^3.CH^3.CH^3.AzH.C^6H^5$, insoluble dans l'eau, reste sous forme d'une huile brune, bouillant au-dessus de 360° . Pour la purifier, on ajoute de l'alcool et de l'acide sulfurique étendu et on purifie le sulfate obtenu par lavage à l'alcool et cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi de fines aiguilles fusibles à $155-156^\circ$. Ce corps, traité par le nitrite de sodium, donne une nitrosamine, qui cristallise dans l'alcool étendu en lamelles verdâtres, fusibles à 87° .

En mélangeant des dissolutions benziniques de la base et d'oxychlorure de carbone, il se sépare du chlorhydrate de triméthylènediphényldiamine et on obtient une dissolution de deux corps, qu'on sépare par cristallisation dans l'alcool, après évaporation de la benzine; le plus soluble cristallise en lamelles soyeuses, fusibles à 156° , constituées par la *triméthylène-diphénylurée* $CO < \begin{smallmatrix} Az(C^6H^5).CH^3 \\ Az(C^6H^5).CH^3 \end{smallmatrix} > CH^3$.

La partie la moins soluble dans l'alcool, cristallise en aiguilles fusibles à 102° , constituées par le *chlorure de l'acide triméthylène-*

dicarbanilique $CH^3 < \begin{smallmatrix} CH^3-Az < \begin{smallmatrix} COCl \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} \\ CH^3-Az < \begin{smallmatrix} COCl \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$. L'éther éthylique correspon-

dant fond à 56° et l'anilide $CH^3 < \begin{smallmatrix} CH^3-Az(C^6H^5)(CO.AzH.C^6H^5) \\ CH^3-Az(C^6H^5)(CO.AzH.C^6H^5) \end{smallmatrix}$ à 153° .

Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthylènediphényldiamine. — La réaction est analogue à celle qui a lieu avec la base dérivée du triméthylène.

L'urée obtenue $CO < \begin{smallmatrix} Az(C^6H^5).CH^3 \\ Az(C^6H^5).CH^3 \end{smallmatrix}$ fond à 206° et est beaucoup moins soluble dans la benzine que son homologue.

Le chlorure $\begin{smallmatrix} CH^3.Az < \begin{smallmatrix} COCl \\ C^6H^5 \end{smallmatrix} \\ | \\ CH^3.Az < \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ COCl \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$ cristallise en prismes fusibles

à 183° . Son éther éthylique cristallise en aiguilles fusibles à $87-88^\circ$; l'anilide n'a pu être obtenue à l'état de pureté.

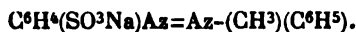
En oxydant une dissolution acétique d'éthylènediphénylurée par l'acide chromique, on obtient l'acide *diphénylparabanique*, fusible à 189° , $CO < \begin{smallmatrix} Az(C^6H^5).CO \\ Az(C^6H^5).CO \end{smallmatrix}$ obtenu par Hofmann en partant du cyanure d' α -triphénylguanidine.

Sur les orangés monométhyllique et mono-éthyllique et sur leur transformation en thionines diméthyllique et diéthyllique; A. BERNTHSEN et A. GOSKE (*D. ch. G.*, t. 20, p. 924). — *Préparation de l'orangé monométhylé* $C^6H^4(SO^3Na)Az = Az-C^6H^4.AzH.CH^3$. — On dissout 220 grammes de sulfanilate de sodium et 74 grammes de nitrite de sodium dans 800 centimètres cubes d'eau et on ajoute un mélange refroidi de 100 grammes d'acide sulfurique et 600 centimètres cubes d'eau, de manière à avoir 1 litre $1/2$ d'eau; l'acide diazosulfanilique se sépare; on filtre et on ajoute le magma obtenu à un mélange de 80 grammes de monométhylaniline, 80 grammes d'acide chlorhydrique concentré et 300 grammes d'eau. Il est bon de diviser la masse en quatre parties, dans quatre ballons différents. La réaction est assez lente; toutefois, au bout d'un certain temps, le liquide se prend en un magma, formé d'aiguilles violettes; on filtre à la trompe, on lave et on dissout dans la soude caustique.

Le sel sodique cristallise en lamelles volumineuses, peu solubles dans l'eau froide, solubles à chaud.

L'acide libre cristallise en aiguilles violettes, ressemblant au chlorhydrate d'amido-azobenzine.

Diazométhylamidobenzinesulfonate de sodium



Dans de certaines conditions, notamment en liqueur neutre, il se forme, à côté du corps précédent, un dérivé diazo-amidé qu'on obtient pur de la manière suivante :

On dissout 77 grammes de sulfanilate de sodium dans 3 litres d'eau, on ajoute 24 grammes de nitrite de sodium et 36 grammes d'acide sulfurique, chacun en dissolution dans 750 centimètres cubes d'eau. Pendant l'opération, on ajoute de la glace au mélange de manière à le maintenir à une température voisine de 0° ; on verse ce liquide en agitant dans une dissolution de 40 grammes de monométhylaniline dans 40 grammes d'acide chlorhydrique à 33 0/0 et 2 litres $1/2$ d'eau; en même temps, on ajoute de la soude caustique de façon à maintenir le liquide sensiblement neutre, on précipite par le sel marin, on filtre, on lave à l'eau salée et on traite par le sulfure d'ammonium à chaud, jusqu'à destruction totale du dérivé azoïque. Par le refroidissement, il se sépare des lamelles volumineuses grises, du dérivé diazo-amidé. Ce corps est très soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool. Il résiste aux alcalis étendus et bouillants.

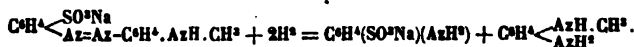
Ce corps présente toutes les propriétés des dérivés diazo-amidés;

l'auteur a remarqué que les dérivés diazo-amidés connus doivent leur coloration jaune à des impuretés; purifiés par le sulfure d'ammonium, ils sont tout à fait incolores.

Orangé mono-éthylé, $C^6H^4(SO^3Na)Az=Az.C^6H^4.AzH.C^6H^5$. — La préparation de l'orangé éthylique s'exécute de la même manière que pour le dérivé méthylé, quoique la réaction ait lieu plus difficilement. Il est préférable d'employer l'acide diazosulfanilique en dissolution et de saturer pendant la réaction par de la soude caustique ajoutée peu à peu; il se sépare alors le sel sodique au lieu de l'acide libre; on filtre, on lave et on chasse l'éthylaniline en excès par un courant de vapeur d'eau.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution chaude de sel sodique à 1 0/0, l'acide libre cristallise par le refroidissement en magnifiques aiguilles d'un violet bleu, fusibles avec décomposition à 244°.

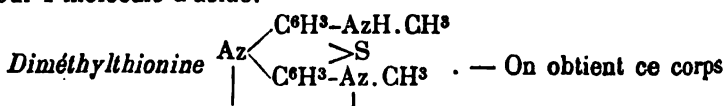
Monométhylparaphénylènediamine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH^2 \\ < AzH.CH^3 \end{smallmatrix}$. — L'orangé monométhylé, chauffé avec du sulfure d'ammonium, se scinde d'après l'équation



Le liquide réduit est épuisé par l'éther et la dissolution éthérée traitée par l'acide sulfurique en quantité théorique additionné de quatre fois son poids d'eau. Il se sépare un magma de sulfate, qu'on fait digérer avec de l'alcool; on filtre, on lave à l'alcool et on fait cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de longues aiguilles; la soude met en liberté la base, qui se présente sous la forme d'une huile incolore, brunissant rapidement à l'air et bouillant à 257-259°, 5.

Les propriétés de cette base sont les mêmes que celles de la diméthyl-p.-phénylènediamine (amidodiméthylaniline).

Mono-éthylparaphénylènediamine $C^6H^4(AzH^2)(AzH.C^6H^5)$. — On prépare le sulfate de cette base comme le corps précédent. Il cristallise en longues aiguilles incolores ayant pour formule $C^6H^4Az^2 + H^2SO^4$, tandis que le sulfate de la base méthylé et de la diméthylparaphénylènediamine renferme 2 molécules de base pour 1 molécule d'acide.



d'une manière analogue au bleu méthylène avec l'amidomono-

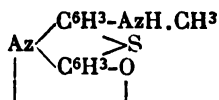
méthylaniline, le chlorure ferrique et l'hydrogène sulfuré. La matière colorante formée est précipitée par le sel marin et le chlorure de zinc. L'eau-mère renferme une matière colorante rouge, analogue au rouge de méthylène.

Le bleu obtenu est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau et transformé en iodhydrate.

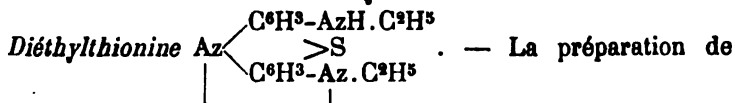
Ce dernier forme une poudre bleue, qui acquiert l'éclat métallique par le frottement et est peu soluble dans l'eau froide. Ses dissolutions possèdent une belle couleur d'un bleu un peu violacé. Le chlorhydrate est soluble dans l'eau.

Ces corps présentent les plus grandes analogies avec les sels de la thionine (violet Lauth).

La diméthylthionine, soumise à l'ébullition avec l'eau, perd de la méthylamine et se transforme en *méthylthionoline*



Un traitement à l'acide sulfurique à 70 0/0, donne lieu à la perte d'une deuxième molécule de méthylamine et formation de *thionol*.



la diéthylthionine a lieu de la même manière que celle du dérivé diméthylé. Il est bon d'opérer en solution très étendue. Le rendement est très mauvais : 25 grammes d'éthylparaphénylène-diamine ne donnent que 1-1st,5 d'iodhydrate de la matière colorante. Le produit obtenu présente les mêmes propriétés que celles de l'homologue inférieur, décrit précédemment. G. DE B.

Sur les indulines et les azophénines ; O.-N. WITT
(D. ch. G., t. 30, p. 1538). — Pour préparer l'azophénine, on chauffe à 80-90°, pendant vingt-quatre heures, deux parties d'amido-azobenzine, une partie de chlorhydrate d'aniline et quatre parties d'aniline. Par le refroidissement, on obtient un magma formé de cristaux d'azophénine, qu'on lave à l'alcool et qu'on purifie par cristallisation dans l'aniline. A côté de cette substance, il se forme toujours du chlorure d'ammonium et du chlorhydrate de para-phénylène-diamine. L'azophénine n'est pas un produit de transformation direct de l'amidodiazobenzine, mais bien de ses dérivés de scission, car on peut l'obtenir en chauffant de la

chrysoïdine avec de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, ou au moyen de la phénylamido-azobenzine $C^6H^5-Az=Az-C^6H^4-AzH-C^6H^5$ d'aniline et de chlorhydrate d'aniline.

La nitrosodiméthylaniline ou la nitrosodiéthylaniline, chauffées en présence d'un excès d'aniline et d'acide acétique, fournissent également de l'azophénine; l'eau-mère renferme de la diméthyl-paraphénylènediamine.

En résumé, il est clair que l'azophénine doit être envisagée comme un simple produit de déshydrogénation de l'aniline. Si dans ces réactions, on remplace l'aniline par la paratoluidine, on obtient, au lieu d'azophénine $C^6H^5Az^3$, son homologue supérieur, l'*azoparatoline*.

L'oxydation des bases aromatiques primaires par les dérivés nitrosés en solution acétique constitue un mode de préparation général des azophénines.

L'azophénine est douée de propriétés basiques; ses sels, de couleur violette, sont assez instables; elle ne peut être acétylée; chauffée avec du chlorhydrate d'aniline, elle se transforme en induline.

L'acide sulfurique concentré transforme, à 100°, l'azophénine en un acide sulfoné, qui cristallise en aiguilles violettes, et qui forme avec les bases des sels bruns, bien cristallisés.

L'azophénine, chauffée à 360° pendant deux ou trois heures, est complètement scindée en aniline et en une matière colorante bleue, cristallisant aisément et nommée par Caro *fluorindine*, à cause de la belle fluorescence rouge de ses solutions. Le dérivé sulfo-conjugué de l'azophénine, chauffé à 300°, se transforme en acide sulfoné de la fluorindine.

L'azophénine, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, est scindée en aniline et en un chlorhydrate peu soluble d'une base très oxydable. Cette dernière est une huile qui, en absorbant l'oxygène de l'air, se transforme en phénylcarbylamine (1) et en une nouvelle matière colorante, d'un bleu indigo, dont la base à l'état de liberté est de couleur rouge.

L'induline à l'alcool $C^6H^{15}Az^3$, distillée avec de la chaux vive, fournit une huile qui renferme, à côté de benzine, d'aniline et de diphenylamine, principalement du carbazol.

(1) C'est probablement en vertu d'une réaction analogue que les indulines commerciales sont douées d'une odeur plus ou moins forte de carbylamine.

Il est donc probable que l'induline appartient à la série du diphényle.

G. DE B.

Sur la roshydrazine et sur une nouvelle classe de matières colorantes ; J.-H. ZIEGLER (D. ch. G., t. 30, p. 1557). — Si on dissout 5 grammes de rosaniline dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, et 70 centimètres cubes d'eau et qu'on ajoute en refroidissant avec soin 3^{gr},5 de nitrite de sodium dissous dans 10 centimètres cubes d'eau, on obtient un dérivé diazoïque, sous la forme d'un liquide brun. On verse ce liquide dans une dissolution soigneusement refroidie de 12 grammes d'étain dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. La liqueur devient rouge et le dérivé hydrazinique se sépare en cristaux à reflets verts. Ce corps est soluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. L'auteur nomme cette matière colorante *roshydrazine*. La roshydrazine donne en teinture des nuances plus bleutées que la fuchsine. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling et se condense avec la plus grande facilité avec les acétones et avec les aldéhydes. Le tableau suivant donne la nuance des produits formés avec les diverses aldéhydes ou acétones.

Acide formique.....	Rouge soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau.		
Acétone.....	Rouge	—	—
Aldéhyde.....	Rouge	—	—
Acide pyruvique.....	Violette	—	—
Benzophénone.....	Violet-bleu	—	—
Aldéhyde benzoïque..	Bleu	—	—
Ether acéto-acétique..	Bleu	—	—
Glucose.....	Bleu-gris	—	—
Dérivé sulfoné de l'aldéhyde benzoïque...	Bleu soluble dans l'eau.		

On peut également produire ces couleurs sur tissu et cela de deux manières différentes :

1° En faisant séjourner le tissu teint en roshydrazine dans un bain de l'aldéhyde ou de l'acétone ;

2° En mordantant le tissu dans un bain d'aldéhyde ou d'acétone et en teignant sur bain de roshydrazine.

En remplaçant dans la préparation de la roshydrazine la rosaniline par l'acide rosaniline-sulfonique, on obtient l'acide *roshydrazine-sulfonique*, dont les produits de condensation avec les aldéhydes et les acétones sont solubles dans l'eau.

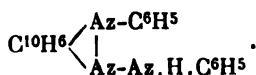
En opérant avec la safranine comme avec la rosaniline, on obtient une matière colorante rouge, qui n'a aucun rapport avec la série hydrazinique.

G. DE B.

Sur les dérivés azoïques de la phényl-β-naphtylamine (1^{re} communication) ; TH. ZINCKE et A.-TH. LAWSON (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1167). — Les dérivés azoïques de la phényl-β-naphtylamine, tout en présentant de grandes analogies avec ceux de la β-naphtylamine, se comportent d'une manière toute différente envers les acides ; tandis que ces derniers se décomposent avec dégagement d'azote, formation de phénol et de β-naphtylamine, les dérivés azoïques de la phényl-β-naphtylamine ne dégagent pas d'azote sous l'influence des acides et ne régénèrent pas la phénylnaphtylamine.

Les auteurs ont étudié l'action de divers réactifs sur la *benzine-azo-β-naphtylphénylamine*, combinaison fusible à 138-139°, qu'on obtient en faisant agir le chlorure de diazo-benzine sur la phényl-β-naphtylamine en solution alcoolique.

Action des acides. — La combinaison azoïque ci-dessus, chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, fournit la *naphthophénazine* $C^{10}H^6Az^2C^6H^5$ et de l'aniline : on peut donc la considérer comme une *hydrazimide* dont la formule de constitution serait



Action du brome. — Le brome agit de la même manière que sur les combinaisons azoïques de la β-naphtylamine : il se dégage de l'azote et il se forme un dérivé tétrabromé de la naphtylphénylamine fusible à 202-203°.

Action des réducteurs. — Les agents réducteurs agissent également de même que sur les dérivés azoïques de la β-naphtylamine ; il se forme, par l'action du chlorure d'étain, de l'aniline et une *o-naphtylène-diamine phénylée* $C^{10}H^6 \begin{cases} \text{AzH}.C^6H^5 \\ | \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$, laquelle cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en feuillets fusibles à 138-140°.

Action des oxydants. — Les dérivés azoïques de la β-naphtylamine perdent par l'oxydation deux atomes d'hydrogène (*Bull.*, t. 40, p. 231) et se transforment en combinaisons incolores, indif-

férentes, dans lesquelles on peut admettre le groupement $\begin{matrix} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{matrix} \text{Az}$.

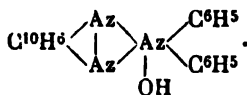
La benzine-azo-β-phénylnaphtylamine paraît se comporter de même ; elle est facilement oxydée par l'acide chromique en solution acétique pour donner le chromate d'une base forte, formant des sels bien caractérisés et présentant les propriétés d'un ammonium. Il se forme dans cette oxydation un groupe OH, soit par

transformation de l'hydrogène du reste de l'ammoniaque en OH soit par l'entrée en réaction de 1 molécule d'eau.



Combinaison
azoïque.

Les auteurs supposent que cette base pourrait être représentée par la formule de constitution

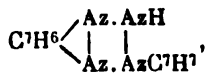


Son chlorure $\text{C}^{22}\text{H}^{15}\text{Az}^3\text{Cl}$ cristallise en prismes brillants, facilement solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau. Il a été analysé ainsi que les différents sels, tels que le sulfate, le nitrate, le chromate et le chloroplatinate. Le picrate cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes, fusibles à 243° et peu solubles dans l'eau.

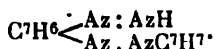
F. R.

Sur les combinaisons ortho-amido-azoïques et hydrazo-imidées (2^e communication) ; **TH. ZINCKE** et **A.-TH. LAWSON** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1176). — Les auteurs ont montré, dans une première communication (*D. ch. G.*, t. 19, p. 1452), que l'o-amido-azotoluène donne facilement des combinaisons diazoïques bien caractérisées; le perbromure est en particulier remarquable par ses propriétés cristallographiques et l'imide par la facilité avec laquelle elle se décompose en Az^3 et $\text{C}^7\text{H}^6\text{Az}^3\text{C}^7\text{H}^7$; mais c'est surtout le produit de réduction de ces dernières combinaisons diazoïques qui a attiré l'attention des auteurs, car elles ne fournissent pas par réduction une hydrazine mais un corps indifférent, un diazohydrure en quelque sorte.

$\text{C}^7\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Az}^3\text{Cl} \\ \text{Az}^3\text{C}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ donne $\text{C}^7\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{H} \\ \text{Az}^3\text{C}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$ qui aurait toutefois d'après les auteurs la constitution



plutôt que celle d'un diazohydrure :

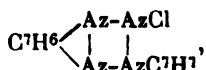


On pourrait en effet admettre dans la formation des hydrures au moyen des combinaisons diazoïques un déplacement de liaison, dans le genre de celui qu'on admet dans la formation des azines au

moyen des diacétone et des o-diamines. On peut en outre supposer, en considérant la facilité avec laquelle l'hydrure se transforme de nouveau en combinaison diazoïque, que le groupement des atomes d'azote est déjà tel dans la combinaison diazoïque.

Les auteurs espéraient résoudre cette question par l'étude des composés obtenus par l'action des combinaisons diazoïques de l'o-amido-azotoluène sur les phénols et les amines.

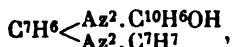
S'il existe en effet un composé $C^7H^6 \begin{smallmatrix} \text{Az} : \text{AzCl} \\ \text{Az} . \text{Az} . C^7H^7 \end{smallmatrix}$, on peut supposer que ses combinaisons se décomposent facilement par la réduction et que la combinaison avec le naphthol, par exemple, donnerait de l'o-toluylnédiamine, de l'amido-naphthol et de la p-toluidine. Si, par contre, le composé en question avait la formule



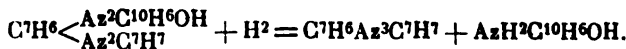
ses combinaisons devront présenter vis-à-vis des réducteurs la même stabilité que le diazohydrure.

Les recherches dans ce sens ont été faites avec les deux dérivés du naphthol et avec celui de la β -naphthylamine, sans donner cependant des résultats absolument concluants.

La combinaison de l'o-diazo-azotoluène et de l' α -naphthol



fusible à 210°, a donné, par réduction au moyen du chlorure d'étain, du toluène-azimidotoluène $C^7H^6\text{Az}^3C^7H^7$ fusible à 126°, du chlorhydrate d'amido- α -naphthol, ainsi que des traces de toluidine et d'o-toluylnédiamine. La réaction principale peut être exprimée par l'équation :



La combinaison de l'o-diazo-azotoluène et du β -naphthol se comporte de même à la réduction, ainsi que celle de la β -naphthylamine.

Les auteurs ont préparé également les dérivés diazoïques du p.-amido-azotoluène ($CH^3 . \text{AzH}^2 . \text{Az}^2$) qu'on obtient de la même manière que les dérivés de son isomère.

Le perbromure cristallise en aiguilles violettes, fusibles à 96° ; l'imide en feuillets jaunes fusibles à 58-60°.

Les sels diazoïques de la combinaison para sont immédiatement

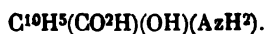
réduits par le chlorure d'étain ou par le zinc en poudre en o-toluidine et o-m-toluylènediamine sans formation préalable d'hydrure; le sulfite de sodium le transforme en *diazo-azotoluène-sulfinate de sodium*, $C^7H^6 \begin{smallmatrix} \text{Az}^2 \cdot \text{SO}^3\text{Na} \\ \text{Az}^2\text{C}^7\text{H}^7 \end{smallmatrix}$, qui donne lui-même, par la réduction au moyen du zinc en poudre et de l'acide acétique, les mêmes amines que ci-dessus.

Les sels diazoïques du p.-amido-azotoluène se combinent également avec les naphthols; la combinaison avec le β -naphthol cristallise en aiguilles rouges fusibles à 186°, et donne à la réduction du β -amidonaphthol, de l'o-toluidine et de l'o-m-toluylènediamine.

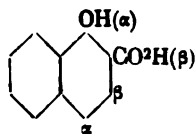
F. R.

Sur les acides naphtholcarboniques; R. NIETZKI et A.-L. GUTTERMAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1274). — On sait que par l'action de l'acide carbonique sur le β ou l' α -naphthol sodique on obtient deux acides oxynaphtoïques. L'acide β -oxynaphtoïque a une très grande tendance à se scinder en CO^2 et en β -naphthol. Par exemple, par l'action du chlorure de diazobenzine, la scission est complète. L'acide nitreux seul élimine l'acide carbonique des deux acides oxynaphtoïques, avec formation de nitrosonaphthol.

En revanche, en faisant agir le chlorure de diazobenzine sur l'acide α -oxynaphtoïque, on obtient un dérivé azoïque $C^{10}H^{12}\text{Az}^2\text{O}$, soit $C^6H^5\text{-Az=Az.C}^{10}H^5 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, insoluble dans les carbonates alcalins, soluble dans la soude caustique étendue, avec une coloration rouge. Il cristallise dans l'acide acétique en jolies aiguilles à reflets verts, fusibles à 192°. Ce corps, réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une substance cristalline, grisâtre, qu'on purifie par des dissolutions répétées dans Na^2CO^3 et des précipitations par HCl . Ce produit a pour formule



Il se décompose vers 230° en CO^2 et en α -amido- α -naphthol. Cette décomposition est très rapide dans un courant de HCl . D'après ces réactions il est probable que l'acide α -oxynaphtoïque a pour formule de structure



G. DE B.

Sur l'aldéhyde β -naphtoïque; E. BAMBERGER et O. BOECKMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1115). — L'auteur a obtenu l'aldéhyde β -naphtoïque en partant du β -naphtonitrile et passant par les corps suivants : β -naphthothiamide $C^{10}H^7.CS.AzH^3$, β -naphtylméthylamine $C^{10}H^7.CH^3.AzH^3$, alcool naphtylméthylque $C^{10}H^7.CH^3.OH$.

β -Naphthothiamide $C^{10}H^7.CS.AzH^3$. — Le chlorure de β -diazonaphtaline a été transformé en nitrile au moyen du cyanure de cuivre d'après la méthode de Sandmeyer, et le nitrile chauffé pendant quelques jours en vase clos à 35-40° avec du sulfure d'ammonium. Par refroidissement, ou par évaporation de la liqueur, on obtient de longues aiguilles soyeuses, d'un jaune d'or, fusibles à 149°; l'eau bouillante les décompose à la longue en nitrile et en hydrogène. Cette décomposition s'effectue également avec l' α -thiamide et, quoique plus difficilement, avec la benzothiamide.

β -Naphtylméthylamine $C^{10}H^7.CH^3.AzH^3$. — On ajoute alternativement de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique alcoolique à une dissolution alcoolique de naphthothiamide à une température de 30-40°. Lorsque le liquide s'est décoloré, ce qui n'a lieu qu'au bout de quelques jours, on décante, on distille l'alcool au bain-marie, on ajoute de l'eau, on traite par l'éther, qui dissout la thiamide et le nitrile inaltérés, on fait passer à travers le liquide un courant de gaz HCl. Le chlorhydrate de β -naphtylméthylamine se précipite en un magma cristallin : on le purifie par cristallisation dans l'eau. Il forme des prismes aplatis, soyeux, solubles dans l'eau, dans l'alcool, peu solubles dans l'acide chlorhydrique concentré, insolubles dans l'éther et fusibles en brunissant à 260-270°.

Le chloroplatinate cristallise en petites aiguilles jaunes; le picrate cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles d'un jaune d'or, de plusieurs centimètres de longueur. En ajoutant de la soude caustique à la dissolution du chlorhydrate, on met la base en liberté; on épuise le liquide par l'éther et on évapore le dissolvant dans le vide, en présence de potasse et d'acide sulfurique. On obtient des prismes transparents, fusibles à 59-60°, qui absorbent avec avidité l'acide carbonique de l'atmosphère en s'effleurissant. Ce corps est doué de propriétés basiques énergiques et précipite les oxydes métalliques de leurs solutions salines. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Alcool β -naphtylméthylque $C^{10}H^7.CH^3.OH$. — On mélange des dissolutions de chlorhydrate de naphtylméthylamine et de nitrite de sodium en quantité équimoléculaires. En chauffant graduel-

lement à l'ébullition et en faisant passer à travers le liquide un courant de vapeur d'eau, il distille l'alcool β -naphtylméthylique et il se dégage de l'azote.

L'alcool β -naphtylméthylique forme des lamelles blanches, fusibles à 80-80°,5, solubles dans l'eau bouillante, plus solubles encore dans l'alcool et dans l'éther.

Aldéhyde β -naphtoiïque $C^{10}H^7.CO.H$. — On oxyde l'alcool précédent par la quantité théorique de mélange chromique; on fait passer un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'aldéhyde formé. Il se dépose des lamelles brillantes, fusibles à 60°,5-61°. Ce corps possède toutes les propriétés d'un aldéhyde et est analogue à l'aldéhyde benzoïque.

G. DE B.

Sur un nouvel acide monosulfoné de la β -naphtylamine; F. BAYER et C. DUISBERG (*D. ch. G.*, t, 30, p. 1426). — On connaît actuellement trois acides monosulfonés de la β -naphtylamine, dont voici les modes de formation. En chauffant pendant six heures à 100-105° 1 partie de β -naphtylamine avec 3 parties d'acide sulfurique concentré, on obtient un mélange de dérivés monosulfonés solubles en partie dans l'eau; la partie insoluble est constituée par un mélange de trois isomères. Le sel sodique de l'un d'eux, insoluble dans l'alcool, est constitué par l'acide β -naphtylamine- α -monosulfonique et correspond au β -naphtol- α -sulfoné. Le sel sodique soluble dans l'alcool renferme, outre l'acide β -naphtylamine- β -sulfonique, qui peut être obtenu en traitant par l'ammoniaque le β -naphtol- β -monosulfoné de Schæffer, un acide *β -naphtylamine- γ -sulfonique*, nettement différent de l'acide β - β . En effet, tandis que le sel barytique β - β est peu soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles brillantes, et que ses sels alcalins sont cinq fois plus solubles dans l'alcool chaud qu'à la température ordinaire, le sel de baryum de l'acide β - γ est très soluble dans l'eau, et les sels alcalins de cet acide ont la même solubilité dans l'alcool à froid qu'à chaud.

Pour obtenir un rendement plus élevé en acide β - γ , on fait digérer pendant longtemps le sulfate de β -naphtylamine dans trois parties d'acide sulfurique à la température ordinaire.

On peut également différencier nettement les trois acides β - α , β - β et β - γ par l'action des dérivés tétrazoïques de la série du diphenyle. Le tétrazodiphényle et le tétrazoditolyle donnent, avec l'acide β - α , des matières colorantes orangées, très solubles dans l'eau, mais très instables à la lumière. En revanche, avec les deux acides β - β et β - γ et le tétrazodiphényle, on obtient des ponceaux

jaunâtres, très peu solubles dans l'eau. Le produit de l'action du tétrazoditolyle sur l'acide β - γ est orangé; avec l'acide β - β on obtient un beau ponceau, connu dans le commerce sous le nom de *benzo purpurine 1B*.

En faisant agir l'acide sulfurique en grand excès et à une température élevée (150°) sur le sulfate de β -naphtylamine, les auteurs ont obtenu un nouvel acide monosulfoné, l'*acide β -naphtylamine- δ -monosulfonique*, qui donne des dérivés colorés d'une très grande valeur industrielle.

La modification δ est la plus stable de toutes; si on chauffe en présence d'acide sulfurique à 160°, soit l'acide β - α , soit l'acide β - γ , ils se transforment tous deux en acide β - δ . Il n'en est pas de même pour l'acide β - β , qui résiste à toute transformation ultérieure.

A une température élevée, il n'existe donc que deux acides monosulfonés isomères de la β -naphtylamine, l'acide β - β , correspondant au β -naphtol monosulfoné de Schæffer et l'acide β - δ , qui correspond à un β -naphtol monosulfoné isomérique, ainsi qu'on le verra plus loin.

Le produit obtenu en combinant le tétrazodiphényle à l'acide β - δ est un ponceau jaunâtre, constituant la *δ -purpurine J* commerciale; avec le tétrazoditolyle, on obtient un ponceau magnifique, la *δ -purpurine 5B* (1).

Préparation de l'acide β -naphtylamine- δ -sulfonique. — On chauffe à 150° 6 parties d'acide sulfurique à 66° B. et on ajoute 1 partie de sulfate de β -naphtylamine. On maintient la température pendant une heure et demie à 150° et on verse immédiatement sur de la glace. On laisse reposer pendant quelques heures, on filtre et on fait bouillir avec de l'eau. L'acide δ se dissout, tandis que les isomères restent insolubles. On achève la purification en passant par le sel de baryum δ , qui est assez soluble et cristallise facilement. En ajoutant au sel de sodium, en solution étendue et bouillante, de l'acide chlorhydrique, l'acide δ -sulfoné se dépose par le refroidissement en belles aiguilles soyeuses, qui renferment 1 molécule d'eau de cristallisation.

Sel barytique $[C^{10}H^8(AzH^2)(SO^3)]^2Ba + 4,5H^2O$. — Ce corps est

(1) On connaît les remarquables propriétés des couleurs tétra-azoïques dérivées de la série du diphényle. Ces substances présentent la singulière propriété de teindre directement les fibres végétales (coton, jute, chanvre, etc.) sans l'intermédiaire d'un mordant. On les emploie actuellement sur une très large échelle dans la teinture du coton.

soluble dans 400 parties d'eau et cristallise en lamelles par le refroidissement de sa solution saturée à l'ébullition.

Le sel de magnésium $(C^{10}H^6.AzH^2.SO^3)^2Mg + H^2O$ cristallise en aiguilles douées d'une fluorescence bleue.

Le sel sodique $C^{10}H^6.AzH^2.SO^3.Na + 4H^2O$, soluble à chaud, l'est très peu à la température ordinaire (1 : 70). Il se dissout à chaud dans l'alcool à 90 0/0 et cristallise par le refroidissement en lamelles douées d'une fluorescence bleu rouge.

Sel de potassium.—Aiguilles solubles dans 40 parties d'eau froide.

Le dérivé diazoïque cristallise en prismes volumineux, peu solubles dans l'eau.

Transformation de l'acide β -naphtylamine- δ -monosulfonique en acide β -naphtol- δ -sulfonique.—Une solution aqueuse du dérivé diazoïque de l'acide β -naphtylamine- δ -monosulfonique est additionnée de quatre fois son volume d'acide sulfurique à 60° B. et soumise à l'ébullition. On neutralise par le carbonate de baryum, on filtre et on fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec une dissolution de carbonate de sodium. On obtient ainsi un nouvel acide sulfoné de l' α -naphtol, dont le sel barytique est presque insoluble dans l'eau. Le sel sodique, en revanche, s'y dissout aisément; les solutions, douées d'une fluorescence bleue, précipitent par le chlorure de sodium. Ce nouvel acide sulfoné du naphtol se combine au chlorure de diazobenzine pour donner une matière colorante orangée. Avec l' α -diazonaphtaline, on obtient une couleur d'un violet bleu; la β -diazonaphtaline, un rouge à peine soluble dans l'eau bouillante; avec l'acide nitreux fournit un corps nitrosé, que le chlorure ferrique transforme en une matière colorante verte.

Avec le pentachlorure de phosphore, on obtient un sulfochlorure $C^{10}H^6(SO^2Cl)(Cl)$, fusible à 114°. Le sulfochlorure correspondant à l'acide β -naphtol- α -sulfonique fond à 61°,5; celui correspondant à l'acide β -naphtol- β -sulfonique, à 114°.

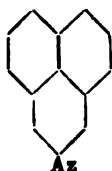
Par fusion ménagée avec les alcalis de l'acide *naphtaline- α -disulfonique* d'Ebert et Merz, on obtient avant la *dioxynaphtaline*, terme ultime de la réaction, un *acide β -naphtolsulfonique* identique au dérivé δ -sulfoné.

En effet, chauffé en autoclave à 200° avec de l'ammoniaque, il se transforme nettement en acide β -naphtylamine- δ -sulfonique.

G. DE B.

Sur l'acénaphène; C. GRAEBE (*D. ch. G.*, t. 20, p. 657). — L'auteur a cherché à préparer l'acénaphène par la réduction de l'imide naphtalique. En chauffant cette imide avec de la

poudre de zinc, il a obtenu une petite quantité d'une base qu'il envisage comme ayant pour formule :

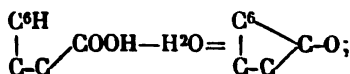


En oxydant l'acénaphthène, on a obtenu de 12 à 22 0/0 d'anhydride naphthalique; on a reconnu qu'il se produit en même temps un composé de la formule $C^{24}H^{14}O^3$, fusible vers 260° , peu soluble dans la plupart des réactifs, et qu'on peut purifier en le dissolvant dans le chloroforme et en le précipitant par l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se décompose en grande partie, et donne un sublimé d'aiguilles rouges, fusibles à 269° , ayant l'aspect de l'alizarine.

Lorsqu'on oxyde l'acénaphthène en solution acétique par l'acide chromique, on obtient un composé qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rougeâtres, fusibles à 230° , et donnant à l'analyse des chiffres intermédiaires entre les deux formules $C^{12}H^6O^3$ et $C^{12}H^6O^3$. Oxydé par le permanganate, ce composé donne de l'acide naphthalique.

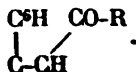
AD. F.

Synthèse des dérivés de l'indonaphthène (2^e communication); **W. ROSEN** (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1574). — Une communication précédente de l'auteur laissait entrevoir la possibilité d'une série de synthèses représentées par la formule générale



comme exemple d'acides subissant une telle transformation, l'auteur signale l'acide dibromocinnamique, fusible à 100° , et l'acide monobromocinnamique, fusible à 120° .

L'auteur a supposé qu'on obtiendrait encore plus facilement des dérivés de l'indonaphthène en partant des composés représentés par la formule générale



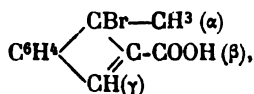
N'ayant pu arriver au résultat désiré en partant de la benzylidène-acétone, il a fait des expériences qui ont confirmé sa supposition, en prenant comme point de départ l'éther benzylacétique, dont on se sert, comme l'on voit, pour faire la benzylacétone.

Lorsqu'on chauffe cet éther avec six fois son poids d'acide sulfurique concentré et qu'on verse le produit de la réaction dans l'eau, on obtient l'acide α -méthylindonaphtène- β -carbonique

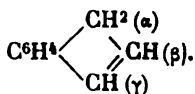
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{C}-\text{CH}^3(\gamma) \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \cdot \text{COOH}(\beta) \\ \diagdown \end{array} \text{CH}^3(\alpha)$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 200°.

Cet acide fournit, par l'action de l'amalgame de sodium, l'acide α -méthylhydrindonaphtène- β -carbonique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH}^3(\alpha) \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{COOH}(\beta) \\ \diagdown \end{array} \text{CH}^3(\gamma)$,

lequel, traité en suspension dans le chloroforme, par le brome, donne, après évaporation du dissolvant et avec dégagement d'acide bromhydrique, un produit cristallisable, fusible à 245°, et qui est sans aucun doute l'acide γ -méthyl- γ -bromo-indonaphtène- β -carbonique



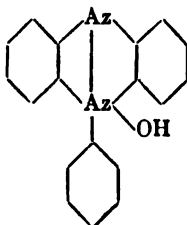
l'indonaphtène étant :



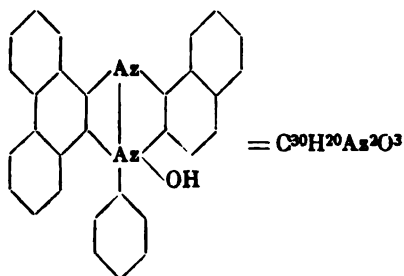
L'auteur suppose que les acides substitués en position β par le reste d'un hydrocarbure aromatique, ainsi que les acétones, les aldéhydes et les alcools : $\text{C}^6\text{.C.C.CO.OH}$, $\text{C}^6\text{.C.C.CO.R}$, $\text{C}^6\text{.C.C.C(OH)R}$, seront susceptibles d'être transformés en partie en dérivés de l'indonaphtène, et il se réserve le champ de cette étude.

F. R.

Sur les bases azonium; O. N. WITT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1183). — L'auteur a proposé récemment une formule de structure de la safranine, qui envisage cette matière comme un dérivé diamidé dissymétrique d'une base hypothétique, l'hydrate de phénylphénazonium, non encore isolé :



On peut obtenir des corps de cette catégorie en faisant agir les dérivés phénylés des *orthodiamines* sur les *orthodiacétone*s. La phénanthrènequinone, par exemple, agit sur la phénylorthonaphtylènediamine $C^{10}H^8(AzH^2)(AzH.C^6H^5)$ pour donner l'*hydrate de phénylnaphtophénanthrazonium*, qui a pour formule



Préparation de la phénylorthonaphtylènediamine. — En faisant agir l'acide paradiazophénylsulfonique, dérivé de l'acide sulfanilique $C^6H^4(SO^3H)AzH^2$, sur la phényl- β -naphtylamine, $C^6H^5.AzH.C^{10}H^7$, on obtient une matière colorante azoïque, qui a pour formule $C^6H^4(SO^3H)Az=Az-C^{10}H^6.AzH.C^6H^5$.

Ce corps, traité par les agents réducteurs, se transforme en phénylorthonaphtylènediamine, et l'acide sulfanilique est régénéré.

On dissout 10 grammes de matière colorante dans un mélange de 100 centimètres cubes d'alcool et 10 centimètres cubes d'acide acétique, et on ajoute au liquide légèrement chauffé une dissolution de 12 grammes de chlorure stanneux dans 20 centimètres cubes d'acide acétique. On laisse reposer pendant quelque temps, et on ajoute ensuite goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition totale de la coloration rouge. Le chlorhydrate de la base formée se dépose par le refroidissement. On filtre et on lave à l'alcool et à l'éther. Ce corps peut être obtenu en cristaux en employant l'alcool chargé d'acide chlorhydrique comme dissolvant. La solution alcoolique du chlorhydrate, additionnée à chaud de potasse caustique, fournit la base libre, qui cristallise par le refroidissement en lamelles aplaties, fusibles à $136-137^\circ$, qui se colorent en rouge à la lumière; les oxydants colorent ses dissolutions en violet rouge-intense.

Nitrate de phénylnaphtophénanthrazonium. — On chauffe pendant quelque temps à l'ébullition parties égales de phénanthrènequinone et de phénylnaphtylènediamine en dissolution acétique; on étend d'alcool après refroidissement, et on ajoute un excès d'acide nitrique ($D=1,3$). Au bout de vingt-quatre heures, le nitrate

s'est déposé presque entièrement en longues aiguilles dichroïques orangées par transparence, vertes par réflexion. Ce corps est très peu soluble dans l'eau. Les autres sels sont beaucoup plus solubles et teignent la laine en rouge. Ils diffèrent des sels des azines par une stabilité plus grande ; on ne peut, en effet, mettre la base en liberté que par une ébullition prolongée avec un alcali.

G. DE B.

Réduction de l'acide nitro-opianique ; S. KLEEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 875). — *Acide nitroso-opianique* $C^{10}H^9AzO^6$. — Cet acide prend naissance par l'action du méthylate de sodium sur l'acide nitro-opianique ; on dissout 1 partie de sodium dans 12 parties d'alcool méthylique ; on ajoute 1 partie d'acide nitro-opianique, et on abandonne le tout à la température de 50-60° jusqu'à ce qu'il commence à se déposer des cristaux. On ajoute alors de l'eau jusqu'à dissolution complète, et on acidule : le nouvel acide se précipite ; on n'a plus qu'à le purifier par cristallisation dans l'eau bouillante.

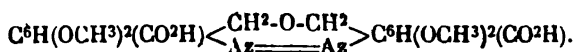
L'acide nitroso-opianique se présente en longues aiguilles fusibles à 175-176°, peu solubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool ; il se décompose vers 250°. Les oxydants ne le convertissent pas en acide nitro-opianique.

Le sel d'argent $C^{10}H^8AzO^6Ag$ forme des aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide.

Acide amido-opianique $C^{10}H^9(AzH^2)O^5$. — On fait bouillir une dissolution aqueuse d'acide nitroso-opianique (1 p.) avec un mélange de chlorure stanneux (5 p.) et d'acide chlorhydrique (18 p. d'acide de densité 1,19), jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne aucun dépôt par le refroidissement. On précipite l'étain par l'acide sulfhydrique, et on concentre à cristallisation. On obtient ainsi le *chlorhydrate d'acide amido-opianique* $C^{10}H^{11}AzO^5.HCl$: ce sel se dissocie aisément par l'eau, avec dépôt d'acide amido-opianique.

L'acide amido-opianique commence à se décomposer vers 220°. Sa solution ammoniacale neutre donne, avec le chlorure ferrique, une coloration verte, instable.

Traité par l'anhydride acétique, l'acide amido-opianique fournit un dérivé de la formule $C^{24}H^{24}Az^3O^{11}$: celui-ci se présente en cristaux indistincts, fusibles avec décomposition à 232-233°, insolubles dans l'eau et dans l'éther, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique.

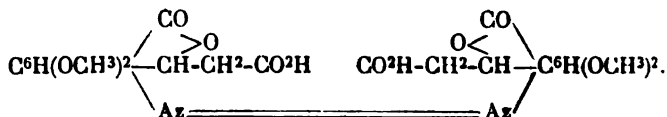
Acide azo-opianique

On l'obtient en faisant bouillir, avec de la poudre de zinc, une solution ammoniacale d'acide nitroso-opianique; le liquide, filtré, est neutralisé par l'acide acétique, puis précipité par l'acide chlorhydrique; on purifie par dissolution dans le carbonate de sodium et précipitation par l'acide chlorhydrique.

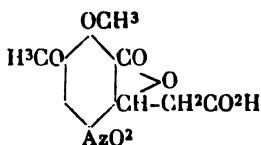
Ce composé fond avec décomposition vers 245°. Il se dissout en jaune dans les alcalis, et en pourpre dans l'acide sulfurique. Sa solution ammoniacale donne, avec le chlorure ferrique, un précipité floconneux brun.

Le sel d'argent $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Ag}^2$ est un précipité brunâtre amorphe, qui cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles.

L'éther éthylique $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}^2(\text{C}^2\text{H}_5)^2$ s'obtient par double décomposition entre le sel d'argent et l'iodure d'éthyle: il forme des aiguilles jaunes, fusibles à 101°, très solubles dans l'alcool, la benzine et l'éther, insolubles dans l'eau.

Acide azoméconine-acétique

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait bouillir, avec de l'ammoniaque et de la poudre de zinc, l'acide *o*-nitroméconine-acétique



La solution filtrée est neutralisée par l'acide acétique, puis précipitée par l'acide chlorhydrique. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble avec décomposition dans l'alcool bouillant. Il brunit à 250° et fond en se charbonnant à 257°. Il donne, avec l'acide sulfurique, une coloration d'un bleu intense.

AD. F.

Sur l'éthérification de l'acide opianique; C. LIEBERMANN et S. KLEEMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 881). — L'acide opianique s'éthérifie avec la plus grande facilité. Il suffit de le faire bouillir avec de l'alcool méthylique, ou même avec de

l'acétone imparfaitement privée d'alcool méthylique, pour obtenir l'*opianate de méthyle* $C^{10}H^{10}O^5.CH^3$, fusible à 102° .

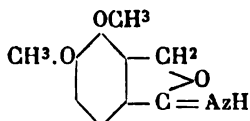
L'*opianate d'éthyle* $C^{10}H^{10}O^5.C^2H^5$ prend naissance par la simple ébullition d'un mélange d'alcool et d'acide opianique, ou même d'acide opianique et d'aldéhyde renfermant de l'alcool. Il fond à 92° .

L'*opianate de propyle* fond à 103° . On le prépare en faisant bouillir un mélange d'alcool propylique et d'acide opianique.

Ces éthers se saponifient avec la plus grande facilité : il suffit de les faire bouillir avec de l'eau pendant quelques instants.

AD. F.

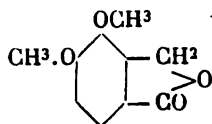
Sur la pseudo-méconine; O. SALOMON (*D. ch. G.*, t. 20, p. 883). — *Hémipinimidine*



On chauffe 5 parties d'hémipinimide avec 9 parties d'étain et de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à dissolution complète ; on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique ; on évapore à consistance sirupeuse, et on précipite par l'ammoniaque ; on purifie par cristallisation dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, et on obtient finalement des lamelles blanches, fusibles à 181° .

Nitrosohémipinimidine $C^{10}H^{10}O^3.Az(AzO)$. — Une solution chlorhydrique d'hémipinimide (5 p.) est traitée avec précaution par une solution aqueuse de nitrite de sodium (1,8 p.), en évitant une élévation de température supérieure à 20° . On voit se déposer le nouveau corps en flocons jaunes ; on fait recristalliser dans l'alcool à 90 0/0 bouillant, et on obtient finalement de petites aiguilles soyeuses, fusibles avec décomposition à 156° .

Dioxyméthylphtalide (*pseudo-méconine*)

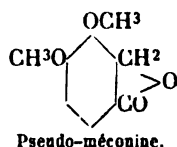
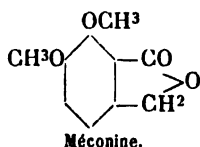


La nitrosohémipinidine se dissout dans la soude diluée, avec dégagement d'azote, en un liquide rougeâtre, d'où l'addition d'acide chlorhydrique précipite la dioxyméthylphtalide sous la forme de flocons blancs et amorphes. En faisant recristalliser ce corps dans

l'eau bouillante, on l'obtient en longues aiguilles incolores, fusibles à 123-124°, très solubles dans la benzine, l'alcool, l'éther, l'eau bouillante et les alcalis, peu solubles dans l'eau froide.

Ce composé, qui est isomérique et non identique avec la méconine, peut être obtenu directement au moyen de l'hémipinimide, sans qu'il soit nécessaire d'isoler les termes intermédiaires de la transformation. A cet effet, on fait bouillir l'hémipinimide avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution ; on précipite l'étain par l'acide sulfhydrique, et on traite la solution froide par le nitrite de sodium. Le dérivé nitrosé se dépose : on n'a plus qu'à le traiter par la soude, comme précédemment.

L'isomérisie de la méconine et de la pseudo-méconine est vraisemblablement une isomérisie de position, qu'on peut expliquer par les formules suivantes :



Nitro-pseudo-méconine $C^{10}H^9O^4(AzO^2)$. — On dissout la pseudo-méconine dans de l'acide nitrique fumant ; on chauffe la solution au bain-marie pendant dix minutes, puis on précipite par l'eau, et on fait cristalliser dans l'alcool dilué. Belles aiguilles jaunes, fusibles à 166°.

Amido-pseudo-méconine $C^{10}H^9O^4(AzH^2)$. — On l'obtient en réduisant le composé précédent par l'acide acétique et la limaille de fer au bain-marie, et en précipitant par l'eau. Ce corps fond à 165°.

Amido-méconine $C^{10}H^9O^4(AzH^2)$. — Même préparation, au moyen de la nitroméconine. Cette base fond à 171°.

Bromo-pseudo-méconine $C^{10}H^9BrO^4$. — On abandonne la pseudo-méconine avec un excès de brome pendant dix minutes ; on fait bouillir avec de l'eau pour chasser l'excès de brome ; puis on dissout dans la benzine bouillante, et on précipite par l'éther de pétrole. Flocons blancs, fusibles à 141-142°.

Oxydation de la pseudo-méconine. — On sait que la méconine (2 p.), chauffée avec de l'eau (30 p.), de l'acide sulfurique (3 p.) et du peroxyde de manganèse (3 p.), se convertit en acide opianique. La pseudo-méconine demeure inaltérée quand on la soumet à la même réaction.

Traitée par l'acide nitrique ($D = 1,14$) à la température de 150-155°, la pseudo-méconine fournit un mélange de nitro-pseudo-

méconine et d'acide nitrohémipinique, $C^{10}H^8O^8(AzO^2)$. La méconine fournit, dans les mêmes conditions, un mélange de nitroméconine et d'acide nitrohémipinique.

Réduction de l'anhydride hémipinique. — En faisant bouillir, pendant une demi-heure, un mélange d'anhydride hémipinique (2 p.), d'acide acétique cristallisable (10 p.) et de poudre de zinc (3 p.), on n'obtient que de la pseudo-méconine sans méconine.

AD. F.

Action du cyanure de potassium sur la méconine;
W. BOWMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 890). — On chauffe à 180° un mélange intime de méconine (1 p.) et de cyanure de potassium (3 p.); on observe pendant la chauffe un dégagement d'eau et d'acide carbonique. Le produit de la réaction est repris par l'eau; la solution est acidulée par l'acide chlorhydrique, filtrée et évaporée à sec. Le résidu, repris par la benzine bouillante, lui abandonne un composé qui cristallise en aiguilles fusibles à 126° et qui n'est autre que la norométhylméconine $C^9H^8O^4$. Les rendements sont de 70 0/0 de la méconine employée.

La pseudo-méconine, soumise au même traitement, demeure inaltérée.

AD. F.

Sur la matière colorante du lac-dye; R. E. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1285). — Depuis la découverte des rouges azoïques, le lac-dye est très peu employé en teinture. Le lac-dye est une espèce de laque de la matière colorante de la résine connue sous le nom de gomme-laque. On connaît fort peu de chose sur la fabrication de ce produit. Le procédé qui paraît le plus usité, et qui est d'accord avec l'analyse du lac-dye effectuée par l'auteur, est le suivant: La laque en bâtons est concassée et piétinée par des femmes avec de l'eau jusqu'à dissolution de la matière colorante. L'opération s'exécute dans des vases en grès. On tamise le liquide, on ajoute de l'eau de chaux et de l'argile qui favorise la précipitation; on filtre, on moule le produit et on le dessèche. Le lac-dye commercial renferme de 9 à 11 0/0 d'humidité, de 15 à 18 0/0 de matières minérales et 70 à 75 0/0 de matière organique totale. Quant à la teneur en matière colorante, l'auteur s'est assuré, par des dosages colorimétriques, qu'elle varie de 10 à 13 0/0.

Préparation de la matière colorante (acide laccaïque). — La préparation du principe colorant du lac-dye est longue et difficile; le

rendement est très faible, à peine de 20 0/0 du rendement théorique. Voici le mode opératoire :

On fait bouillir le lac-dye finement pulvérisé avec de l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son volume d'eau : on filtre et on lave; la majeure partie des bases et l'acide phosphorique, ainsi qu'une certaine quantité de matière colorante se dissolvent, tandis que la majeure partie de cette dernière reste avec le résidu. On épuise le résidu par trente à quarante fois son poids d'eau bouillante et on précipite à chaud par l'acétate neutre de plomb. Le précipité de laque plombique est lavé à l'eau chaude, décomposé par l'hydrogène sulfuré et épuisé par l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique; on évapore à siccité et on épuise le résidu par l'alcool bouillant; une partie de la matière colorante reste à l'état insoluble, souillée de sels de fer, de plomb et de chaux; la liqueur alcoolique est additionnée de 20 à 40 volumes d'éther, jusqu'à cessation de précipité; on filtre, on distille l'éther du liquide filtré et on abandonne le liquide alcoolique à la cristallisation, qui doit s'opérer très lentement, sous peine de n'avoir qu'un sirop incristallisable. Les premières cristallisations sont fortement souillées de matière minérale; on finit toutefois par obtenir des cristaux à l'état de pureté.

L'acide laccaïque forme des lamelles rhombiques, microscopiques, d'un rouge jaunâtre, qui ont pour formule $C^{16}H^{12}O^8$, et qui se décomposent à 180° sans fondre. Il est soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'alcool amylique, l'acétone et l'acide acétique, moins soluble dans l'eau; l'alcool amylique enlève la matière colorante aux dissolutions aqueuses, principalement si elles sont acidifiées. L'acide laccaïque est nettement acide; il est doué à la fois d'une saveur astringente et acide, et ses dissolutions aqueuses rougissent le papier de tournesol. Il est insoluble dans la ligroïne et dans la benzine, presque insoluble dans l'éther; toutefois, l'éther ne précipite pas ses dissolutions alcooliques. La matière colorante de la cochenille jouit de la même propriété.

Voici quelles sont les principales réactions de l'acide laccaïque.

KOH, NaOH, AzH^3 et leurs carbonates. — Coloration d'un rouge fuchsine; par addition d'alcool, précipité floconneux violet des sels alcalins; le liquide rouge violet se décolore à l'air, probablement par suite d'une oxydation.

Ba(OH)². — Précipitation de la matière colorante à l'état de laque violette.

Acides minéraux énergiques. — La couleur vire légèrement au jaune.

BaCl^2 et CaCl^2 . — Précipité rouge-brique. En présence d'ammoniaque ou d'acétate de sodium, la précipitation est complète.

MgSO^4 . — Rien. En présence d'ammoniaque, précipitation complète à l'état de laque pourpre.

Alun. — La couleur vire au rouge vineux. Par addition d'ammoniaque, il y a précipitation complète à l'état de laque carminée.

FeSO^4 . — Précipitation complète; le précipité est noir.

Fe^2Cl^6 . — Coloration noire, sans précipitation.

SnCl^2 . — En présence d'acide chlorhydrique, il y a formation abondante d'un précipité rouge brun. On n'observe rien de pareil avec l'acide carminique.

SnCl^4 . — Précipité volumineux d'un rouge vif, soluble dans un excès de réactif, et qui prend naissance même en liqueur très acide. Il est décomposé très lentement par l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfureux et les bisulfites sont sans action.

Le chlore, le brome et l'eau oxygénée en liqueur alcaline détruisent rapidement le produit; le zinc en poudre décolore la dissolution alcoolique. A l'air, le liquide reprend sa couleur primitive. L'auteur a teint de la laine comparativement avec l'acide laccaïque et avec l'acide carminique; les nuances obtenues sont les mêmes, sauf que le tissu teint en acide laccaïque résiste beaucoup mieux au savonnage. Sur soie, les nuances de ces deux matières colorantes présentent des différences beaucoup plus marquées. Les nuances sont sans éclat.

Toutefois, ces propriétés ne seraient point suffisantes pour différencier nettement l'acide laccaïque de l'acide carminique, n'étaient les différents résultats de l'analyse élémentaire et l'étude des spectres d'absorption. Tandis que la teneur en carbone de l'acide carminique varie de 47 à 55 0/0, l'acide laccaïque renferme 58 0/0 de carbone. De plus, si les spectres d'absorption des deux produits en solution alcaline sont identiques, il n'en est pas de même de ceux des dissolutions dans l'acide sulfurique concentré. Outre ces réactions, il en est d'autres qui indiquent que l'acide laccaïque et l'acide carminique, quoique en d'étroits rapports de parenté, diffèrent nettement l'un de l'autre.

L'acide nitrique transforme l'acide carminique en *acide nitrococcusique* $\text{C}^6(\text{AzO}^2)^3(\text{OH})(\text{CO}^2\text{H})(\text{CH}^3)$ et en acide oxalique. Dans les mêmes circonstances, l'acide laccaïque ne fournit que de l'*acide picrique*.

D'après Liebermann et van Dorp, l'acide carminique, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, fournit de la *ruficoccine* $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^6$, soluble dans l'éther avec une fluorescence d'un vert mousse. Si l'on

dissout l'acide laccaïque dans l'acide sulfurique concentré, on obtient d'abord une dissolution d'un rouge cerise, qui vire au violet lorsqu'on la chauffe. En versant dans l'eau, on obtient un précipité d'un rouge brun, qui ne communique aucune fluorescence à l'éther. Le précipité, filtré et lavé, est presque entièrement soluble dans l'eau pure ; le résidu se dissout en violet-bleu dans la potasse, et en violet-rouge dans l'acide sulfurique concentré. Ce nouveau corps renferme du soufre, et paraît être le produit d'une condensation effectuée sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Sels de l'acide laccaïque. — Les sels de l'acide laccaïque sont peu définis. Une solution alcoolique de l'acide précipite par la potasse alcoolique, en donnant des flocons d'un rouge brun du sel de potassium, très solubles en rouge dans l'eau. Desséché, ce sel prend l'aspect métallique du bleu d'aniline. Sa formule est $C^{16}H^{10}O^8K^2$. Une solution aqueuse d'acide laccaïque, précipitée par le chlorure de baryum en présence d'ammoniaque bien exempte de carbonate, fournit un précipité de *sel de baryum* $C^{16}H^{10}O^8Ba$ d'un rouge vineux, très peu soluble dans l'eau.

L'anhydride acétique transforme l'acide laccaïque en *dérivé acétylé* qui n'a pu être obtenu en cristaux.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide laccaïque. — L'acide chlorhydrique sous pression à 180° scinde l'acide laccaïque, probablement d'après l'équation suivante :



Le corps obtenu cristallise en petites aiguilles enchevêtrées, d'un rouge brique, solubles dans les alcalis caustiques en bleu-violet : les solutions alcalines donnent avec les acides un précipité floconneux. Pour obtenir ce corps absolument exempt de chlore, il est nécessaire de le soumettre à une ébullition prolongée avec de la potasse caustique. La substance est insoluble dans l'eau et dans les carbonates alcalins. L'acétate de plomb donne un précipité d'un vert noirâtre. L'acide azotique le transforme en acide picrique.

Action de la potasse fondante sur l'acide laccaïque. — On emploie pour 1 partie de matière colorante 4 à 5 parties de potasse caustique ; on examine de temps en temps la couleur de la solution aqueuse de la masse en fusion. Lorsqu'on obtient une liqueur jaune brun, qui ne devient pas plus claire par un chauffage prolongé, on arrête l'opération. On traite par l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique, on filtre et on épuise par l'éther. On évapore l'éther et on distille le résidu avec la vapeur d'eau. La partie volatile, sursaturée par le carbonate de sodium et épuisée par l'éther,

donne par évaporation du dissolvant un *phénol*, qu'il n'a pas été possible de caractériser nettement. La partie soluble dans le carbonate de sodium, évaporée, acidifiée et épuisée par l'éther, a donné une substance à odeur de phénol, à côté d'un corps à fonction acide, qui cristallise en fines aiguilles, fusibles à 142-143° et qui sont constituées probablement par un *acide oxycarbonique* de la série aromatique. Les solutions de ce corps sont colorées en bleu par le chlorure ferrique.

Quant au produit de la fusion potassique non volatil avec la vapeur d'eau, il renferme au moins trois corps différents :

1° Une substance acide, très peu soluble dans l'eau, qui est colorée en rouge par le chlorure ferrique ;

2° Un acide plus soluble, que le chlorure ferrique ne colore pas ;

3° Un acide très soluble dans l'eau, cristallisant difficilement, qui est précipité en noir par le chlorure ferrique.

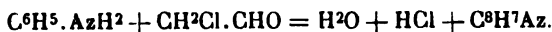
Les deux premiers précipitent d'abord par l'acétate de plomb. La formule du produit coloré en rouge par le chlorure ferrique paraît être $C^{10}H^6O^6$ ou $C^{10}H^8O^6$. L'acide n° 2 fond à 169° et présente la composition d'un acide oxytoluïque. (C'est peut-être l'*acide p.-oxymétatoluïque* $C^6H^3(CH^3)_{(3)}(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(4)}$, fusible à 172-173°.)

Quant à l'acide précipité en noir par le chlorure ferrique, c'est probablement un *phénolpolyatomique*, analogue au pyrogallol. Sa solution alcaline se colore fortement à l'air en absorbant l'oxygène.

Il est à remarquer, que dans la fusion de l'acide laccaïque avec la potasse, il ne se produit aucun des phénols (résorcine, pyrogallol, phloroglucine, acide p.-oxybenzoïque, acideprotocatéchique) qui prennent naissance dans la fusion potassique des autres matières naturelles végétales. Les produits de la fusion de l'acide carminique avec la potasse (acides oxalique et succinique, coccinine) ne se forment également pas avec l'acide laccaïque.

G. DE B.

Indol au moyen de l'éther bichloré et de l'aniline ;
J. BERLINERBLAU (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 180). — L'aldéhyde monochloré réagit sur l'aniline pour donner de l'indol, suivant l'équation



On chauffe dans un appareil à reflux un mélange de 2 parties d'aniline et 1 partie d'aldéhyde monochloré ; lorsque l'odeur de ce

dernier corps a disparu, on distille l'eau qui a pris naissance, et on chauffe le résidu à 210-230°. La masse fondue fournit par distillation dans un courant de vapeur d'eau de l'indol qu'on peut isoler à l'état de picrate.

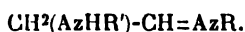
L'éther bichloré se décomposant par l'eau en aldéhyde monochlorée, alcool et acide chlorhydrique, peut servir à réaliser la même préparation : on chauffe à l'ébullition au bain de sable volumes égaux d'aniline et d'eau ; on ajoute peu à peu de l'éther bichloré (la moitié du poids de l'aniline), on maintient encore l'ébullition pendant une heure, puis on distille l'excès d'aniline et l'eau ; le résidu est porté à 210-230° pendant quatre à six heures, puis soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau.

La formation de l'indol est précédée de la production de plusieurs composés intermédiaires, que l'on peut isoler.

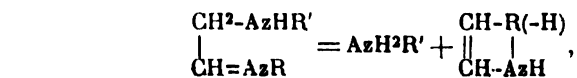
Si l'on décompose l'éther bichloré par l'ébullition avec l'eau, et qu'on ajoute au produit une solution diluée d'aniline, on observe la formation d'un précipité floconneux blanc, qui constitue la *monochloréthylidène-anilide* $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}=\text{AzC}^6\text{H}^5$.

En substituant à l'aniline ses homologues, on peut obtenir de même une série de corps homologues, répondant à la formule générale $\text{CH}^2\text{Cl}-\text{CH}=\text{AzR}$.

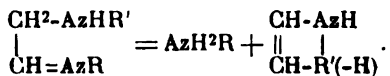
Si l'on chauffe un de ces composés avec 2 molécules d'une base aromatique $\text{AzH}^2\text{R}'$, on obtient par double décomposition un nouveau dérivé, ayant pour formule générale :



Ce nouveau dérivé perd facilement 1 molécule de base primaire et se convertit en indol, ou en un indol substitué, d'après l'équation générale



ou peut être



Cette équation a lieu en tous cas, lorsque c'est l'aniline seule qu'on a mise en réaction avec l'éther bichloré



Sur les produits intermédiaires qui prennent naissance dans l'action de l'éther bichloré sur les amines aromatiques; J. BERLINERBLAU et H. POLIKIEV (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 187). — *Monochloréthylidène-anilide* $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}=\text{AzC}^6\text{H}^5$. — On fait bouillir pendant une demi-heure de l'éther bichloré avec 200 fois son poids d'eau, on laisse refroidir, et on mélange la solution avec une solution aqueuse d'aniline à 0,5 0/0, en employant 2 parties d'aniline pour 1 d'éther bichloré. Le nouveau corps se dépose au bout de dix à vingt-quatre heures, sous la forme de flocons amorphes, blancs, fusibles à 86-87°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Après dessiccation à l'étuve, il se transforme en une poudre d'un rouge brun, fusible à 135-136°, répondant à la même formule et qui paraît être un produit de polymérisation.

Anilido-éthylidène-anilide $\text{CH}^3(\text{AzHC}^6\text{H}^5)-\text{CH}=\text{AzC}^6\text{H}^5$. — On chauffe au bain de sable un mélange d'aniline (2 mol.) et de monochloréthylidène-aniline (1 mol.) à 140-150°; après refroidissement, on reprend la masse par l'alcool bouillant. Le nouveau corps se dépose par refroidissement en flocons blancs amorphes, fusibles à 103-105°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé peut être également obtenu par l'action directe de l'aniline sur l'éther bichloré à chaud. Chauffé à 200° dans le vide, il donne de l'aniline et de l'indol.

Monochloréthylidène-p.-toluide $\text{CH}^3\text{Cl}-\text{CH}=\text{AzC}^6\text{H}^4-\text{CH}^3$. — Même préparation que pour la monochloréthylidène-anilide en substituant la p.-toluidine à l'aniline. Ce composé se présente en flocons blancs amorphes, fusibles à 58°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé à 200-230° avec un excès d'aniline, il fournit de l'indol.

AD. F.

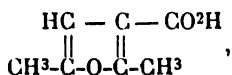
Sur la constitution de l'acide pyrotritarique; C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1074). — Dans un mémoire précédent (t. 45, p. 614), l'auteur a indiqué la constitution de l'acide pyrotritarique, qu'il considère comme un acide α -diméthylfurfurane- β -carbonique, l'acide carbopyrotritarique étant comme l'indique d'ailleurs L. Knorr (t. 45, p. 39), un acide α -diméthylfurfurane- β -dicarbonique.

L'étude des dérivés bromés de l'acide pyrotritarique (voir le mémoire suivant) et d'un composé $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}$ qui dérive de l'acide pyrotritarique par perte d'acide carbonique et de l'acétonylacétone par perte d'eau, montre qu'on ne peut accepter la constitution de l'acide pyrotritarique admise par Fittig (t. 40, p. 350).

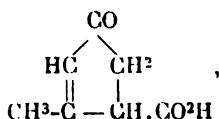
En agissant sur l'acide pyrotritarique, le brome fournit l'acide tétrabromopyrotritarique $C^7H^4Br^4O^3$, lequel, en présence d'un excès de brome, fournit le tétrabromure d'acide tétrabromopyrotritarique $C^7H^4Br^8O^3$. Ce corps, comme l'acide tétrabromopyrotritarique, est transformé par l'amalgame de sodium, en solution acide, en acide pyrotritarique.

Si l'on chauffe, en vases scellés, à 100° , l'acide tétrabromopyrotritarique avec un excès de brome, on obtient l'acide pentabromopyrotritarique $C^7H^3Br^5O^3$, et ce corps ne peut plus fixer de brome par addition; le tétrabromure formé d'abord a donc perdu son brome d'addition à une température plus élevée, et il s'est en même temps fixé du brome par substitution. L'acide pyromucique donne lieu à une réaction analogue, comme l'a montré Tœnnies (t. 32, p. 202).

Ces réactions peuvent s'expliquer si l'on admet pour l'acide pyrotritarique la formule de constitution :

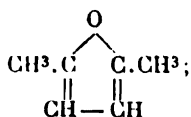


car l'existence de deux doubles liaisons permet d'expliquer la fixation de 4 atomes de brome, ces liaisons devenant simples, tandis qu'avec la formule de Fittig,

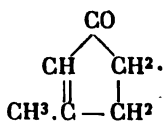


qui ne renferme qu'une double liaison, la fixation de 4 atomes de brome et la formation subséquente d'un tétrabromure détermineraient la rupture de l'anneau, et la formation d'un corps de la série grasse, à 8 atomes de brome, acide acétonique saturé, et on ne pourrait s'expliquer le retour à l'acide pyrotritarique par réduction au moyen de l'amalgame de sodium.

L'acétonylacétone, traitée par les déshydratants, fournit le corps C^6H^8O , qui est aussi un produit accessoire de la préparation de l'acide pyrotritarique par distillation de l'acide carbopyrotritarique. Ce corps est, d'après l'auteur, le diméthylfurfurane



d'après Fittig, ce serait le méthyltétrylone :



Si cette dernière constitution était la vraie, ce corps devrait, par réduction, fournir le méthylpentaméthylène ; en sa qualité de corps acétonique, il devrait donner des combinaisons avec la phénylhydrazine ou avec le perchlorure de phosphore. Il n'en est rien. L'auteur admet donc, jusqu'à nouvel ordre, les formules qu'il a indiquées antérieurement.

A. FB.

Sur quelques dérivés de l'acide pyrotritarique ;
F. DIETRICH et C. PAAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1077). —

ACTION DU BROME. — *Acide tétrabromopyrotritarique* $\text{C}^7\text{H}^4\text{Br}^4\text{O}^3$. — On place l'acide pyrotritarique pur et sec par portions de 2 à 4 grammes dans des vases plats, sous une cloche renfermant un vase plat contenant du brome. Au bout de 24 heures, on place la masse devenue rouge dans le vide en présence de chaux sodée ; puis on la dissout dans une petite quantité d'acide acétique cristallisable, et on abandonne la solution à l'évaporation à la température ordinaire. Le nouvel acide se dépose sous la forme de cristaux blancs, qu'on purifie en les lavant à l'acide acétique et en les faisant cristalliser dans la benzine, puis dans un mélange de chloroforme et de ligroïne. Il est très soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine, insoluble dans l'eau et la ligroïne ; il cristallise dans la benzine en beaux prismes transparents, qui renferment de la benzine et ne tardent pas à s'effleurir ; il fond à 161-162°. On peut aussi obtenir des aiguilles renfermant du chloroforme.

Les sels sont très instables. Le carbonate de sodium, l'aniline, la phénylhydrazine s'emparent facilement du brome de l'acide. L'acide chlorhydrique n'éthérifie pas l'acide en solution alcoolique.

Bouilli en solution alcoolique avec de l'iodure de potassium et de l'argent, l'acide tétrabromopyrotritarique se transforme en un acide amorphe donnant des sels stables, et qui n'a pas été étudié.

La transformation de l'acide tétrabromopyrotritarique en acide pyrotritarique se fait en dissolvant l'acide bromé dans 3 à 4 fois son poids d'alcool, ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la solution commence à se troubler, acidifiant par l'acide acétique et ajoutant un excès d'amalgame de sodium à 4 0/0, en ayant soin que la liqueur

reste acide ; la réduction est complète au bout de quelques heures ; on distille l'acide pyrotritarique dans un courant de vapeur d'eau.

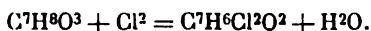
Tétrabromure d'acide tétrabromopyrotritarique $C^7H^4Br^4O^3$. — En présence d'un excès de brome sec, l'acide tétrabromopyrotritarique se dissout sans dégagement d'acide bromhydrique, et le nouveau corps se sépare. Après évaporation du brome en excès, on le dissout à une douce température dans l'acide acétique, et on le précipite par l'eau à l'état de fines aiguilles blanches qu'on purifie par lavage à l'acide acétique et au chloroforme et par cristallisation dans la benzine additionnée de ligroïne. Il cristallise en petits prismes, peu solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, très solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'eau et la ligroïne, fusibles à 168-170°.

En fondant, cet acide perd du brome et de l'acide bromhydrique et se résinifie. Ses sels sont instables ; par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, il fournit de l'acide pyrotritarique. Sa formation est exprimée par l'équation :



Acide pentabromopyrotritarique $C^6H^2Br^5O.CO^2H$. — Cet acide se prépare en chauffant l'acide tétrabromopyrotritarique à 100°, en tubes scellés, avec un excès de brome. Il est soluble dans les dissolvants usuels, sauf l'eau et la ligroïne, et cristallise en lamelles, fondant à 197° avec décomposition partielle. Ses sels sont instables.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE. — Comme l'ont montré Wislicenus et Stadnicki, le perchlorure de phosphore, en agissant à 100° sur l'acide pyrotritarique, fournit le chlorure $C^6H^7O.COCl$, qui est décomposé par l'eau. Si l'on fait agir le perchlorure de phosphore à une température plus élevée, en tubes scellés, on obtient un nouveau composé $C^7H^6Cl^2O^3$, dont la constitution n'est pas encore établie et qui est formé suivant l'équation :

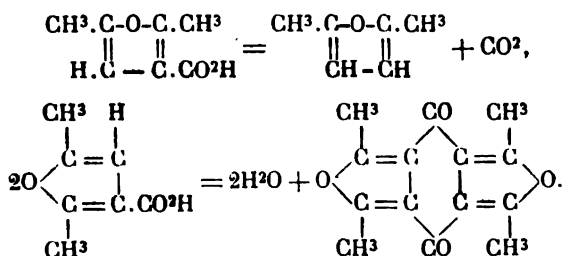


On chauffe à 160-170°, pendant 1 ou 2 heures, 1 partie d'acide pyrotritarique avec 4 parties de perchlorure de phosphore et 2 parties d'oxychlorure de phosphore. Le contenu des tubes, coloré en jaune ou en brun, est versé dans l'eau glacée, avec laquelle on l'agite fortement. On épuise ensuite par l'éther, on lave le produit obtenu à l'eau glacée et au carbonate de sodium étendu, et on le sèche sur le chlorure de calcium fondu. On obtient ainsi une huile jaune, lourde, douée d'une odeur piquante, miscible en toutes proportions à tous les dissolvants, sauf l'eau, se décomposant par la

distillation, même dans le vide, en fournissant une petite quantité d'huile incolore qui passe à 230-235°.

Ce chlorure se décompose à l'air humide en acide pyrotritarique et en résine; la soude ne le dissout pas à froid, le décompose à chaud; la potasse alcoolique fournit un liquide épais, insoluble dans l'eau; l'acide iodhydrique et le phosphore, à température élevée, fournissent de la résine et une huile volatile; l'iodure de potassium, en agissant sur une solution alcoolique du chlorure, en présence de poudre de cuivre ou d'argent, fournit le pyrotritarate d'éthyle $C^6H^{12}O^3$, composé qui se produit également, en même temps que l'acide pyrotritarique, dans l'action de l'amalgame de sodium.

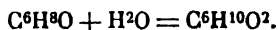
DISTILLATION DE L'ACIDE PYROTRITARIQUE. — Lorsqu'on distille l'acide carbopyrotritarique, il se forme, en même temps que l'acide pyrotritarique, deux produits accessoires, le *diméthylfurfurane* et l'*uvinone* $C^{14}H^{12}O^4$, formés d'après les deux équations suivantes :



α -Diméthylfurfurane C^6H^8O . — Lorsqu'on distille l'acide carbopyrotritarique dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient, l'acide pyrotritarique et l'uvinone se rassemblent dans l'allonge et le diméthylfurfurane, plus volatil, passe dans le récipient. On le lave à la soude et on le distille sur le sodium; il passe à 94°. On obtient le même corps par la distillation rapide de l'acide pyrotritarique. On peut aussi distiller l'acétonylacétone par portions de 3 grammes avec du chlorure de zinc ou de l'anhydride phosphorique; le produit de la distillation lavé à l'eau et redistillé sur le sodium, passe à 93-96°.

Le diméthylfurfurane est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur caractéristique, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, miscible en toutes proportions à la plupart des dissolvants usuels; les acides minéraux le résinifient. Il ne se combine pas avec la phénylhydrazine, même après une heure de chauffage à 150° en tube scellé; il n'est pas altéré par l'eau à 170°, mais si l'on acidifie

légèrement l'eau par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acétonyl-acétone.



Un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore le résinifie.

En le chauffant pendant une à deux heures en tubes scellés, à 150-170°, avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, on obtient des résines et une huile distillable dans un courant de vapeur d'eau, ne renfermant pas d'halogène.

La distillation du pyrotritarate de calcium sur la chaux fournit une huile formée en majeure partie de diméthylfurfurane.

Uvinone $\text{C}^{14}\text{H}^{12}\text{O}^4$. — Le produit de la distillation, recueilli dans l'allonge comme il a été dit plus haut, est lavé à la soude étendue, bouilli avec une petite quantité de soude concentrée, et purifié par cristallisation dans l'acide acétique bouillant. On obtient des paquets de longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 247°,5, ressemblant à l'anthraquinone cristallisée dans l'acide acétique.

L'uvineone est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant, l'acétone et la benzine, plus soluble dans l'acide acétique chaud. Elle se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique concentré, en donnant lieu à une magnifique fluorescence verte; elle se sublime en fines aiguilles jaunes; l'ébullition avec l'ammoniaque ou la soude en présence de poudre de zinc ne l'altère pas.

Chauffée avec de l'acide acétique et de la poudre de zinc, l'uvineone fournit un produit de réduction instable, soluble dans la soude, qui se sépare lorsqu'on verse le produit de la réaction dans l'eau; distillée sur de la poudre de zinc seule, elle se charbonne. La fusion avec la potasse, l'action d'un mélange de perchlorure et d'oxychlorure de phosphore la décomposent complètement.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine à 150°, transforme l'uvineone en solution alcoolique en un corps soluble en partie dans la soude, précipitable par les acides minéraux.

Lorsqu'on chauffe l'uvineone en tubes scellés, pendant une heure à 100°, avec un excès de brome, on obtient par refroidissement et évaporation lente de l'excès de brome, des prismes orangés d'*octobromuvineone* $\text{C}^{14}\text{H}^4\text{Br}^8\text{O}^4$, peu solubles dans tous les dissolvants, se charbonnant à une température élevée en perdant du brome et de l'acide bromhydrique.

Lorsqu'on fait agir le brome à froid, on obtient des composés encore plus riches en brome.

Essais pour déterminer les positions dans la série du pyrrol; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 698). — Les auteurs ont montré dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 47, p. 638) que le c-diacétylpyrrol, l'acide c-acétylcarbopyrrolique et leurs dérivés, renferment les deux radicaux dans une situation symétrique par rapport à l'azote. Il reste à déterminer si ces radicaux sont situés en position α ou en position β .



Or on sait que le pyrrol et ses dérivés sont facilement transformés par les halogènes en présence des alcalis en dérivés halogénés de la maléinimide. On sait d'autre part que nombre de dérivés bromés du pyrrol se convertissent, quand on les oxyde par l'acide nitrique, en dibromo-maléinimide.

Si l'on admet qu'il ne se produit pas de transposition moléculaire pendant ces oxydations, on sera fondé à croire que la dibromomaléinimide ne peut prendre naissance qu'au moyen de dérivés du pyrrol renfermant les deux atomes de brome en position β . D'où cette conclusion, que les dérivés du pyrrol, qui, après bromuration complète, donnent par oxydation de la dibromomaléinimide, ont leurs chaînes latérales carbonées en position α .

L'acide nitrique transforme en dibromomaléinimide les composés suivants :

Tribromo-c-acétylpyrrol $C^4Br^3AzH(COCH^3)_3$.

Tribromocarbopyrrolate de méthyle (de l'acide de Schwanert) $C^4Br^3AzH(CO^2CH^3)_3$.

Dibromo-c-acétyl-c-méthylpyrrol $C^4Br^2Az^4(COCH^3)_2(CH^3)_2$.

Dibromo-c-diacétylpyrrol $C^4Br^2AzH(COCH^3)_2$.

La transformation du pyrrolène-diméthyl-dicarbonyl en dibromomaléinimide a pu être suivie dans toutes ses phases.

L'action de l'acide nitrique ($d = 1,52$) à la température ordinaire, transforme le pyrrolène-diméthyl-dicarbonyl bromé en *dibromomononitro-c-acétylpyrrol* $C^4Br^2(AzO^2)_2(COCH^3)_2AzH$: ce corps se présente en longues aiguilles fusibles à 206° . Traité à 18° par un mélange d'acides nitrique fumant et sulfurique, il se convertit en *dibromodinitropyrrol* $C^4Br^2(AzO^2)_2AzH$. Si l'on effectue la dernière réaction à la température ordinaire, c'est la dibromomaléinimide qui prend naissance.

AD. F.

Action de l'acétone sur le pyrrol; H. DENNSTEDT et J. ZIMMERMANN (*D. ch. G.*, t. 90, p. 850).

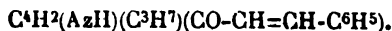
— Lorsqu'on verse sur du chlorure de zinc un mélange à parties égales de pyrrol et d'acétone, le liquide s'échauffe et entre en ébullition. On chauffe le tout pendant quelque temps dans un appareil à reflux, puis on décante et on fractionne au thermomètre. On recueille ainsi deux produits principaux, passant l'un à 170-180°, l'autre à 200-210°.

Le produit bouillant à 170-180° peut être purifié par transformation en dérivé potassique : à cet effet, on le dissout dans 10 fois son poids de toluène, et on chauffe le tout dans un appareil à reflux avec du potassium métallique : on voit bientôt se déposer des cristaux blancs, qu'on lave à l'éther et qu'on décompose ensuite par l'eau : il se sépare ainsi un liquide huileux qu'on entraîne par un courant de vapeur d'eau, après quoi on le reprend par l'éther et on le distille au thermomètre. On obtient finalement un liquide huileux incolore, bouillant à 173-175°, et répondant à la formule $C^7H^{11}Az$. Ce composé doit sans doute être envisagé comme un *c.-isopropylpyrrol*.

Traité par l'anhydride acétique, le *c.-isopropylpyrrol* fournit un mélange de deux dérivés monoacétylés : l'*Az-acétylisopropylpyrrol* distille avec la vapeur d'eau ; c'est une huile jaunâtre bouillant entre 222 et 232°, qui s'altère rapidement à la lumière. La potasse le saponifie rapidement.

Le *c.-acétyl-c.-isopropylpyrrol* $C^4H^2(C^3H^7)(C^2H^3O)AzH$ cristallise dans l'éther ou dans l'alcool en lamelles fusibles à 64°, appartenant au système monosymétrique ($a : b : c = 1,7304 : 1 : 0,5009$). Il bout à 251°. La potasse est sans action sur lui. Il donne avec l'ammoniaque et le nitrate d'argent une masse cristalline de la formule $C^4H^2(C^3H^7)(C^2H^3O)AzAg$.

Chauffé pendant un quart d'heure avec de la potasse diluée et de l'aldéhyde benzoïque, le *c.-acétyl-c.-isopropylpyrrol* se convertit en *c.-isopropylcinnamyl-pyrrol*



Ce composé cristallise dans l'alcool en grands cristaux fusibles à 142-143° appartenant au système orthorhombique

$$a : b : c = 0,7002 : 1 : 0,3833.$$

Oxydé par le permanganate de potassium, le *c.-acétyl-c.-isopropylpyrrol* fournit deux composés cristallisés, fusibles l'un à 94°, l'autre à 103-104° et dont la formule n'a pas été établie.

En fondant à basse température le dérivé potassique du c.-isopropylpyrrol avec de la potasse, on obtient des cristaux que l'on peut purifier par dissolution dans l'éther et décoloration du liquide au moyen du noir animal.

Le produit ainsi obtenu est un acide monocarbopyrrolique, isomérique avec l'acide obtenu par Schwanert au moyen du cumate d'ammonium. Il fond avec décomposition à 166°, et est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sel d'argent est un précipité blanc, floconneux, qui noircit rapidement à la lumière. L'éther méthylique cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 129°, sublimes sans altération, solubles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole.

Lorsqu'on traite par le gaz chlorhydrique une solution éthérée de c.-isopropylpyrrol, on voit bientôt se déposer de beaux cristaux incolores, constituant le chlorhydrate d'une nouvelle base; décomposé par la potasse, ce sel fournit en effet une huile soluble dans l'éther, non volatile avec la vapeur d'eau, bouillant à 280-290°, et se prenant après distillation en une masse cristalline. Cette base n'a pas encore été obtenue dans un état de pureté parfaite. AD. F.

Recherches sur les réactions de la quinoléine (I) ;
H. WEIDEL (*Mon. f. Chem.*, t. 8, p. 120-147). — *Action de l'oxygène sur la quinoléine.* — On dissout 50 grammes de quinoléine dans l'acide chlorhydrique concentré, on évapore, et on dessèche le résidu à 150° dans un courant de gaz carbonique; on le mélange alors avec 50 grammes de quinoléine sèche et 10 grammes d'asbeste platinée, et on chauffe le mélange dans un faible courant d'oxygène, d'abord à 170° et enfin à 200°. La masse brunit et devient peu à peu assez épaisse pour empêcher le dégagement des bulles d'oxygène. On arrête alors l'opération, et on reprend le produit par l'acide chlorhydrique dilué. La solution, séparée par le filtre des matières résineuses, est alcalinisée par la potasse et distillée dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne la quinoléine non altérée; le résidu de cette distillation est de nouveau traité par l'acide chlorhydrique, et la solution chlorhydrique soumise à des précipitations fractionnées par l'acétate de sodium. Les derniers précipités obtenus, purifiés par transformation en chlorhydrate et par des cristallisations dans l'alcool, fournissent finalement de grandes lamelles brillantes, fusibles à 173°, présentant la composition et les propriétés du *Pyx-Pyx-diquinoléyle* $C^{18}H^{12}Az^2$. Le rendement est environ huit pour cent de la quinoléine employée.

Action de l'oxygène sur un mélange de quinoléine et d'aniline.

— On dissout 129 grammes de quinoléine dans l'acide chlorhydrique concentré, on évapore la solution, et on dessèche le résidu à 150° dans un courant de gaz carbonique; on le mélange alors avec 93 grammes d'aniline pure et sèche et 25 grammes d'asbeste platinée, et on chauffe le tout dans un courant lent d'oxygène, d'abord à 160°, puis à 175° et enfin à 180°, jusqu'à ce que la masse soit devenue assez épaisse pour empêcher le passage de l'oxygène. On reprend alors le produit par l'acide chlorhydrique faible, on filtre, on concentre, on alcalinise par la potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau, pour entraîner l'aniline et la quinoléine non altérées. Le résidu de cette distillation est repris par l'acide chlorhydrique, et la solution additionnée de chlorure de sodium: il se précipite des matières résineuses; on filtre, on concentre et on traite par la soude, qui précipite un mélange de deux bases: celles-ci sont séparées par une cristallisation méthodique de leurs chlorhydrates. La base dont le chlorhydrate cristallise en premier lieu est identique avec la *P-amido- α -phénylquinoléine* décrite par Jellinek (*Bull.*, t. 46, p. 771); l'autre base est un *diquinoléyle* inconnu jusqu'à ce jour.

P-amido- α -phénylquinoléine. — Cette base présente les propriétés décrites par Jellinek; elle fond à 138° (non corr.). Outre le chlorhydrate à deux molécules d'acide, décrit par cet auteur, elle est susceptible de fournir un autre chlorhydrate qui ne contient qu'une molécule d'acide chlorhydrique: ce dernier sel est jaune et peut servir à teindre la soie.

Chauffée pendant quelque temps avec de l'anhydride acétique bouillant, la p-amido- α -phénylquinoléine fournit un *dérivé mono-acétylé* $C^{15}H^{11}Az^2(C^2H^3O)$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles rhombiques, fusibles à 189° (non corr.).

Traitée par l'acide nitreux, la p-amido- α -phénylquinoléine fournit une dioxypénylquinoléine, de la p-oxy- α -phénylquinoléine et un dérivé mononitré de cette dernière base. On opère comme il suit: la p-amido- α -phénylquinoléine est dissoute dans deux molécules d'acide chlorhydrique, et additionnée peu à peu d'une molécule de nitrite de potassium en solution aqueuse; on chasse l'excès d'acide nitreux par un fort courant de gaz carbonique, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré et on fait bouillir la masse pendant quelque temps. Lorsque tout dégagement d'azote a cessé, on filtre, on étend d'eau, et on ajoute de la potasse jusqu'au commencement de précipité persistant. On épuise alors par l'éther, qui dissout la dioxypénylquinoléine; on chasse l'éther au bain-marie, et on

sature à chaud par le gaz carbonique, qui précipite la p-oxy- α -phénylquinoléine; on filtre et on sature par l'acide acétique qui précipite la nitro-p-oxy- α -phénylquinoléine.

Dioxyphénylquinoléine $C^{15}H^{11}AzO^2$. — Purifiée par distillation et par des cristallisations successives dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool, cette base se présente en aiguilles prismatiques, incolores et brillantes, fusibles à 114° (non corr.), insolubles dans l'eau, très solubles dans la benzine, l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acétone. Distillée avec de la poudre de zinc, elle se convertit en α -phénylquinoléine.

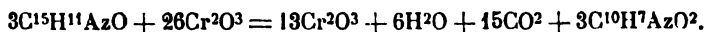
P-oxy- α -phénylquinoléine $C^{15}H^{10}Az(OH)$. — Purifié par dissolution dans la potasse, précipitation par l'acide carbonique et cristallisation dans l'alcool, ce corps se présente en fines aiguilles clinorhombiques, fusibles à $237-238^\circ$ (non corr.), insolubles dans l'eau, solubles dans la potasse et dans l'acide chlorhydrique, très solubles dans l'alcool, le xylène et la benzine bouillante; il peut être distillé dans le vide, mais il se décompose lorsqu'on le chauffe à la pression ordinaire.

Le *chlorhydrate* $C^{15}H^{10}Az(OH).HCl + 2H^2O$ cristallise en fines aiguilles, d'un jaune citron, solubles dans l'eau sans altération.

Le *chloroplatinate* $(C^{15}H^{11}AzO.HCl)^2PtCl^4$ se présente en petites lamelles d'un jaune d'or.

Le *dérivé acétylé* $C^{15}H^{10}AzO.C^2H^3O$ forme de grandes lamelles rhombiques, nacréées, fusibles à 123° , non volatiles sans altération, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther, la benzine, l'éther acétique.

Oxydée par un mélange d'acides chromique et sulfurique, la p-oxy- α -phénylquinoléine donne de l'acide quinaldique suivant l'équation



Distillée avec de la poudre de zinc, elle se transforme en α -phénylquinoléine.

Traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle fixe quatre atomes d'hydrogène et se transforme en *tétrahydro-oxy- α -phénylquinoléine* $C^{15}H^{15}AzO$. Cette dernière base se dépose à l'état de chlorhydrate par le refroidissement du produit de la réaction: on la met en liberté par le carbonate de magnésium, et on la fait cristalliser dans l'éther; elle forme un magma cristallin à peine soluble dans l'eau, soluble dans la potasse, l'alcool, l'éther et la benzine. Ses solutions réduisent le nitrate d'argent, ainsi que les chlorures d'or et de platine; elles donnent avec le chlorure ferrique une coloration

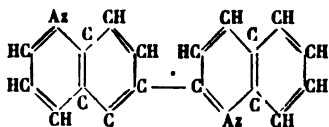
rouge de sang qui fait bientôt place à un précipité brunâtre. Par fusion avec de la potasse, la tétrahydro-oxy- α -phénylquinoléine donne de l'acide p-oxybenzoïque.

Nitro-p oxy- α -phénylquinoléine $C^{15}H^{10}Az^2O^2$. — On purifie ce composé par dissolution dans le carbonate de potassium, précipitation par un acide, et cristallisation dans l'alcool. Il se présente en petites lamelles microscopiques, d'un jaune citron, fusibles à 150° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique; il ne peut être distillé.

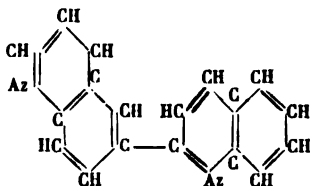
Nouveau diquinoléyle $C^{18}H^{12}Az^2$. — Ce composé reste en dissolution dans les eaux-mères du chlorhydrate de P-amido- α -phénylquinoléine. On l'isole en traitant ces eaux-mères par l'ammoniaque: on voit se séparer un produit résineux qu'on épuise par l'éther; enfin on soumet à la distillation le résidu de l'évaporation de l'éther, et on fait cristalliser dans l'éther le produit de cette distillation. On obtient finalement des cristaux fusibles à $143-145^\circ$, répondant à la formule $C^{18}H^{12}Az^2$.

Ce diquinoléyle peut aussi être préparé par la méthode de Skraup, en chauffant à 180° un mélange de p-amido- α -phénylquinoléine (20 gr.), de glycérine (20 gr.), d'acide sulfurique (40 gr.), et de nitrobenzine (5 gr.); on l'isole en traitant par l'eau, filtrant, alcalinisant et épuisant par l'éther.

D'après ce dernier mode de formation, le diquinoléyle doit être envisagé comme le *Py α -B $_4$ -diquinoléyle*, et on doit lui attribuer l'une des deux formules de structure



ou



A l'état de pureté, le Py α -B $_4$ -diquinoléyle se présente en cristaux fusibles à 144° (non corr.), très solubles dans la benzine, l'alcool, le xylène, moins solubles dans l'éther; il est volatil sans décomposition. Ses cristaux appartiennent au système clinorhombique: $a : b : c = 1,3685 : 1 : 2,3778$.

Le chloroplatinate $C^{18}H^{12}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ est une poudre micro-cristalline, d'un blanc jaunâtre, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'iodométhylate $C^{18}H^{12}Az^2 \cdot CH_3I + H^2O$ se présente en petites aiguilles incolores, fusibles avec décomposition à $231-232^\circ$.

L'acide monosulfonique $C^{18}H^{11}Az \cdot SO^3H$ s'obtient en chauffant la base avec cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré à $160-180^\circ$; c'est une poudre blanche, presque insoluble dans l'eau.

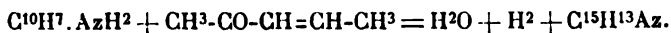
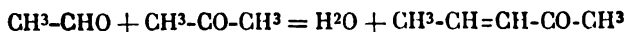
Chauffé avec de la potasse à 220° , il se convertit en α -oxy-Pyz-B₄-diquinoléyle $C^{18}H^{12}Az^2O$, poudre cristalline, fusible à $186-187^\circ$.

AD. F.

Sur les dérivés méthylés des naphtoquinoléines et sur la β -naphto-acridine ; J.-H. REED (*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. 35, p. 298-322). — Diméthyl- β -naphtoqui-

noléine $C^{10}H^6 \begin{cases} C(CH^3 = CH \\ | \\ Az = C(CH^3) \end{cases}$ — Un mélange de paraldéhyde

(1 p.) et d'acétone (2 p.) est refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant, et additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à coloration brune; la masse est alors mélangée avec du chlorhydrate de β -naphtylamine et le tout est chauffé au bain-marie dans un appareil à reflux pendant quatre à cinq heures. Après refroidissement on alcalinise par la soude et on épuise par l'éther: l'éther, refroidi dans un mélange réfrigérant, laisse déposer la diméthyl- β -naphtoquinoléine. On n'a plus qu'à purifier par dissolution dans un acide et précipitation, et enfin par quelques cristallisations. La formation de cette base s'explique par les deux équations successives



A l'état de pureté, la diméthyl- β -naphtoquinoléine se présente en larges aiguilles, fusibles à $126-127^\circ$, solubles dans l'éther, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique, le sulfure de carbone, le chloroforme, très peu solubles dans l'eau bouillante. Chauffée au-dessus de 300° , elle distille en se décomposant.

Le picrate $C^{15}H^{13}Az \cdot C^6H^3Az^3O^7$ cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes, qui se décomposent à 215° ; il est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'acétone.

Le dichromate $(C^{15}H^{13}Az)^2Cr^2O^7H^2$ cristallise en aiguilles rougeâtres, à peine solubles dans l'eau, et qui se décomposent vers 115° .

Le chloroplatinate $(C^{15}H^{13}Az.HCl)^3PtCl^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$ se présente en petites aiguilles insolubles dans l'eau; à l'état anhydre, il est hygroscopique.

Le bisulfate $C^{15}H^{13}Az.SO^4H^2$ forme de fines aiguilles violacées, peu solubles dans l'eau; sa solution présente une faible fluorescence bleue.

Le nitrate $C^{15}H^{13}Az.AzO^3H$ cristallise dans l'alcool en aiguilles courtes, d'une couleur carnée faible, qui se décomposent sans détonnation à 181° (non corr.).

L'iodométhylate $C^{15}H^{13}Az.CH^3I$ se présente en aiguilles brunes.

Traitée en solution chloroformique par un courant de gaz nitreux, la diméthyl- β -naphtoquinoléine se transforme en nitrate. Traitée par l'acide nitreux sec en présence d'éther absolu, elle donne un précipité floconneux blanc, qui ne se décompose pas encore à 210° et qui se convertit du jour au lendemain en nitrate de la base.

Lorsqu'on traite une solution chloroformique de la base par le brome, on voit se déposer des cristaux jaunes fusibles à 207° , répondant à la formule $(C^{15}H^{13}Az.Br^2)^2HBr$.

Soumis à l'ébullition avec de l'alcool à 90 0/0 et du noir animal, le composé précédent se transforme en belles aiguilles blanches, ayant pour formule $C^{15}H^{13}Az.HBr + 2H^2O$.

L'acide diméthyl- β -naphtoquinoléine-monosulfonique



s'obtient en dissolvant la base dans 5 fois son poids d'acide sulfurique de Nordhausen, et en précipitant ensuite par l'eau. Il se présente en petites aiguilles insolubles dans l'eau.

Le sel de potassium est une masse blanche cristalline; le sel de cuivre est un précipité bleu-verdâtre.

L'acide diméthyl- β -naphtoquinoléine-disulfonique



s'obtient en chauffant à $150-160^\circ$ une partie de base et 5 parties d'acide sulfurique de Nordhausen, en étendant ensuite la masse de 4-6 fois son poids d'eau et refroidissant le tout dans un mélange réfrigérant. Il se présente en petites aiguilles très solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de cuivre $C^{30}H^{24}Az^2S^4O^{12}Cu + 5H^2O$ forme des aiguilles bleuâtres, solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'eau froide.

Le sel de baryum $C^{15}H^{11}Az(SO^3)^2Ba + 7H^2O$ se présente en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide.

Fondu avec de la potasse, l'acide diméthyl- β -naphtoquinoléine-disulfonique se convertit en *acide diméthyl- β -oynaphtoquinoléine-monosulfonique* $C^{15}H^{11}Az(OH)(SO^3H) + 1\frac{1}{2}H^2O$. Ce dernier se présente en aiguilles d'un jaune sale qui se décomposent sans fondre lorsqu'on les chauffe avec une lame de platine.

Oxydée par le permanganate de potassium à la température de 60-70°, la diméthyl- β -naphtoquinoléine fournit un acide incristallisable, qui paraît être un *acide diméthylphénylpyridinedicarbo-nique*, d'après l'analyse de son sel d'argent $C^{13}H^{11}Az(CO^2Ag)^2$.

Diméthyl- α -naphtoquinoléine $C^{15}H^{13}Az$. — On prépare cette base en opérant comme avec son isomère β , en substituant l' α -naph-tylamine à la β -naphtylamine. Elle se présente en courtes aiguilles incolores, fusibles à 43-44° (non corr.), très solubles dans l'éther et dans l'éther de pétrole bouillant, à peu près insolubles dans l'al-cool à 90 0/0.

Le *picrate* $C^{15}H^{13}Az.C^6H^3Az^3O^7$ forme de longues aiguilles jaunes, fusibles à 223° (non corr.).

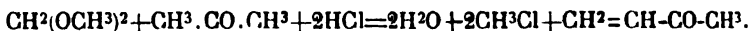
Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin jaune, insoluble dans l'eau froide, qui se décompose par l'ébullition avec l'eau.

L'*iodométhylate* est semblable à l'iodométhylate de diméthyl- β -naphtoquinoléine.

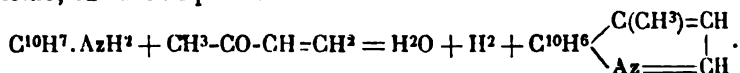
Réaction de la β -naphtylamine sur un mélange de méthylal et d'acétone. — Un mélange de 30 grammes de méthylal et de 30 grammes d'acétone est saturé à basse température par l'acide chlorhydrique, et le produit de condensation ainsi formé est traité immédiatement par un mélange de 65 grammes de β -naphtylamine et 200 grammes d'acide chlorhydrique concentré. La masse est abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures, puis chauffée au bain-marie pendant 4 à 5 heures, et versée encore chaude dans un excès de soude. Le produit brut ainsi obtenu est épuisé succes-sivement : par l'éther, qui dissout de la *méthyl- β -naphtoquinoléine* $C^{14}H^{11}Az$, précipitable par l'acide picrique ; puis par l'acétone, qui dissout de la *β -naphtoacridine* $C^{21}H^{13}Az$, et de la *γ -méthyl- β -ami-donaphtyl-hydronaphtoquinoléine* $C^{21}H^{20}Az^2$: ces deux dernières bases peuvent être séparées à l'état de picrate ; l'addition d'une solution alcoolique d'acide picrique à la solution acétonique du mé-lange, donne immédiatement un précipité de picrate de β -naphto-acridine, tandis que le picrate de la dernière base reste en solution, et cristallise par la concentration des eaux-mères.

Voici maintenant, d'après l'auteur, le mécanisme suivant lequel ces trois bases prendraient naissance :

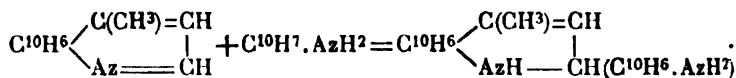
Le méthylal, l'acétone et l'acide chlorhydrique donneraient la réaction suivante :



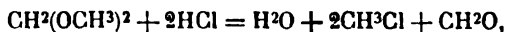
Le produit de condensation ainsi formé, en réagissant sur la β -naphthylamine, donnerait naissance à la méthyl- β -naphtoquinoléine, suivant l'équation



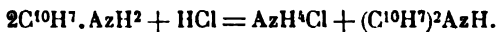
La méthyl- β -naphtoquinoléine pourrait, à l'état naissant, se combiner avec la β -naphthylamine et donner la base $\text{C}^{24}\text{H}^{20}\text{Az}^2$, suivant l'équation



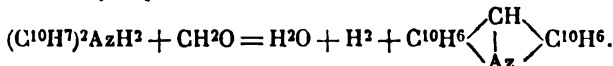
La formation de la β -naphto-acridine s'explique à son tour, si l'on admet que l'action réciproque du méthylal et de l'acide chlorhydrique fournit une certaine quantité d'aldéhyde formique



et que, d'autre part, l'action de l'acide chlorhydrique sur la β -naphthylamine peut donner naissance à de la dinaphtylamine



La dinaphtylamine et l'aldéhyde formique donneraient alors naissance à la β -naphtoacridine



Méthyl- β -naphtoquinoléine. — Cette base cristallise en aiguilles fusibles à 112° .

Son *picrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ est une poudre jaune, insoluble dans l'éther.

β -Naphtoacridine $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{Az} \end{array} \text{C}^{10}\text{H}^6$. — Elle cristallise en longues aiguilles jaunes, fusibles à 216° , très solubles dans l'acétone bouillante, l'alcool chaud, le chloroforme, peu solubles dans l'éther. Sa solution alcoolique présente une fluorescence d'un bleu foncé.

Le *picrate* $\text{C}^{24}\text{H}^{13}\text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ est une poudre jaune, insoluble dans l'acétone et dans l'alcool froid.

La β -naphtoacridine donne, avec les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique, des sels jaunes, peu solubles dans l'alcool, et

qui se décomposent par l'eau bouillante. Elle donne, avec l'iodure d'éthyle, des aiguilles vertes qui n'ont pas été étudiées.

Cette base peut être préparée par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de méthylal et de β -naphtylamine, ce qui justifie l'explication donnée plus haut de son mode de formation.

Base $C^{24}H^{30}Az^2$. — Elle cristallise en prismes courts, maclés en croix, fusibles à $202-203^\circ$, très solubles dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme, presque insolubles dans l'éther.

Le **picrate $C^{24}H^{30}Az^2.C^6H^3Az^3O^7$** forme de courtes aiguilles jaunes, solubles dans l'acétone bouillante.

L'**iodéthylate $C^{24}H^{30}Az^2(C^2H^3I)^2$** se présente en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'éther.

Traitée en solution acétique par une solution de nitrite de potassium, la base $C^{24}H^{30}Az^2$ fournit un précipité blanc, insoluble dans la plupart des réactifs, qui se décompose vers 238° et paraît avoir pour composition $C^{24}H^{30}Az^2.Az^3O^3$.

AD. F.

Sur la présence d'alcaloïdes dans le pétrole de Galicie; F.-X. BAUDROWSKI (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 224).

— En épuisant du pétrole lourd de Kolomyja (Galicie) par l'acide sulfurique à 10 0/0, et en traitant ensuite par la soude la solution sulfurique ainsi obtenue, l'auteur a pu isoler une petite quantité d'une matière amorphe, soluble dans l'alcool et dans les acides, qui présente toutes les réactions générales des alcaloïdes. Cette substance paraît être un mélange de plusieurs bases qui n'ont pas encore été séparées les unes des autres.

AD. F.

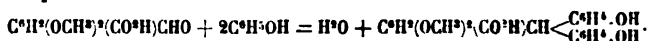
Sur l'identité de la cadavérine dans la pentaméthylènediamine; A. LADENBRUG (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2216). — L'étude comparative de la cadavérine et de la pentaméthylènediamine avait conduit l'auteur à soupçonner l'identité de ces deux bases. Une seule différence dans leurs propriétés forçait néanmoins jusqu'à ce jour à les considérer comme isomériques, et non comme identiques. Le chloromercurate de cadavérine renferme, d'après Bocklisch, $C^5H^{14}Az^3.HCl.4HgCl^2$, et le chloromercurate de pentaméthylènediamine a pour composition $C^5H^{14}Az^3.2HCl.3HgCl^2$. En reprenant l'étude de ce dernier sel, l'auteur a constaté qu'il possède bien la formule $C^5H^{14}Az^3.2HCl.3HgCl^2$, si l'on fait intervenir dans la préparation 4 molécules de sublimé pour 1 molécule du chlorhydrate de pentaméthylènediamine; mais si l'on emploie un grand excès de sublimé, on obtient un sel ayant la composition $C^5H^{14}Az^3.2HCl.4HgCl^2$ du chloromercurate de cadavérine. Ce sel présente le point de fusion 216° , soit qu'on l'ait préparé avec la

pentaméthylènediamine, soit qu'on ait employé la cadavérine. On peut donc désormais admettre l'identité complète de ces deux bases.

AD. F.

Sur l'opiaurine; C. LIEBERMANN et P. SEIDLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 873). — Un mélange d'acide opianique (1 p.) et de phénol (2 p.) se dissout dans l'acide sulfurique concentré (5 p.) en donnant une solution rouge-cerise, d'où l'addition d'eau précipite, au bout de douze heures, une matière colorante rouge, l'*opiaurine*, de la formule $C^{23}H^{18}O^6$.

La formation de cette matière s'explique en admettant que l'acide opianique réagit, par son groupe aldéhydique, sur le phénol, suivant l'équation



Le nouveau composé, la *leucaurine*, s'oxyde au contact de l'air pendant l'opération, pour se transformer en opiaurine.

L'opiaurine se dissout en rouge-pourpre dans l'ammoniaque et dans les alcalis; sa solution alcoolique donne, avec le chlorure de baryum, un précipité orangé. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans la benzine, le toluène, l'éther de pétrole. Elle n'est pas réduite par l'acide sulfureux.

Le p.-crésol, la résorcine, la phloroglucine, la pyrocatechine et beaucoup d'autres phénols donnent, avec l'acide opianique, des matières colorantes analogues à l'opiaurine. L'hydroquinone, au contraire, ne fournit rien de semblable.

AD. F.

Sur une nouvelle méthode de séparation des alcaloïdes de l'opium; P.-C. FLUGGE [*Arch. d. Pharm.* (3), t. 25, p. 343-354]. — La solution, renfermant à l'état de chlorhydrates, la narcotine, la papavérine, la narcéine, la thébaine, la codéine et la morphine, est additionnée d'une quantité suffisante d'une solution concentrée d'acétate de sodium et abandonnée pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on filtre, et on lave le précipité avec un peu d'eau froide: le précipité renferme la narcotine et la papavérine; les autres alcaloïdes restent en solution.

Le précipité de narcotine et de papavérine est redissous dans l'acide chlorhydrique dilué, la solution est étendue de manière à ne pas renfermer plus de 1/400 de narcotine, et mélangée avec une solution de ferricyanure de potassium. On filtre au bout de vingt-quatre heures. Le liquide filtré ne renferme que la *narcotine*, directement précipitable par l'ammoniaque. Le précipité, formé de ferricyanure de papavérine, est mis en digestion avec de la

sonde diluée, puis lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique; l'addition d'ammoniaque à cette dernière liqueur en précipite la *papavérine*.

La liqueur qui renferme la *narcéine*, la *codéine*, la *thébaïne*, la *morphine*, et un léger excès d'acétate de sodium, est concentrée au bain-marie à faible volume et abandonnée à elle-même pendant vingt-quatre heures : la *narcéine* se précipite.

Le liquide filtré est additionné d'une quantité suffisante de salicylate de sodium et abandonné pendant vingt-quatre heures : la *codéine* et la *morphine* restent en solution; la *thébaïne* se précipite à l'état de salicylate; on n'a qu'à laver ce précipité sur le filtre même, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne se colore plus par le chlorure ferrique : le résidu est de la *thébaïne* pure.

La liqueur qui renferme la *codéine* et la *morphine*, avec un excès de salicylate de sodium, est acidulée par l'acide chlorhydrique, filtrée et épuisée par le chloroforme, qui lui enlève les dernières traces d'acide salicylique, de *narcéine* et de *thébaïne*. On neutralise alors exactement, et on ajoute du sulfocyanate de potassium : au bout de vingt-quatre heures, toute la *codéine* s'est précipitée à l'état de sulfocyanate; il ne reste plus en solution que la *morphine*, précipitable par l'ammoniaque en léger excès.

La méthode précédente permet de séparer les six alcaloïdes précédents, dissous chacun à la dose de 0^{gr},05 dans 70 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué.

AD. F.

Une réaction de la *narcéine* ; P.-C. PLUGGE [*Arch. de Pharm.* (3), t. 25, p. 425]. — Si l'on traite une petite quantité de *narcéine* par l'acide sulfurique dilué, dans une capsule de porcelaine, on ne voit se produire aucun phénomène; mais si l'on chauffe le mélange au bain-marie, on voit, lorsque l'acide a atteint un certain degré de concentration, apparaître une coloration violacée qui passe bientôt au rouge cerise. Si on laisse refroidir cette solution rouge et qu'on y ajoute une trace d'acide nitrique ou de nitrite de potassium, on voit apparaître des stries bleues dans la liqueur rouge. Cette réaction est caractéristique de la *narcéine*. Quant à sa sensibilité, elle permet de déceler 0^{gr},000015 de la base.

AD. F.

Contribution à l'étude de la *spartéine* ; F. AHRENS [*D. ch. G.*, t. 20, p. 2218]. — 1^o *Réduction de la spartéine*. — Sn et HCl transforment la *spartéine* en un produit de réduction qui, traité par le nitrite de soude, donne un dérivé nitrosé. Celui-ci, décomposé par HCl, fournit une base dont l'analyse élémen-

taire correspond à une dihydrospartéine. C'est une base secondaire bouillant à 281-284°; son chlorhydrate est déliquescent et cristallise mal.

2° *Oxydation de la spartéine.* — Bamberger, en oxydant la spartéine, avait constaté une odeur d'acétamide et observé la formation d'acide oxalique et d'un acide organique semblant appartenir à la série pyridique.

L'auteur constate les mêmes faits en employant les oxydants habituels; mais il obtient des résultats nouveaux en se servant de l'eau oxygénée. Elle transforme la spartéine en une base non cristallisable, à laquelle l'analyse assigne la formule $C^{15}H^{26}Az^2O^2$.

La spartéine donne donc naissance, sous l'influence de l'eau oxygénée, à une nouvelle base renfermant de l'oxygène. Le mécanisme de cette réaction n'est pas encore connu. E.

Sur la duboisine; A. LADENBURG et F. PETERSEN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1661). — L'auteur a repris l'analyse de ce corps, qu'il avait considéré autrefois comme de l'hyoscyamine impure. Le produit commercial se présente sous forme d'une masse sirupeuse. Le chloraurate est cristallisé; il fond à 197-198° et présente toutes les propriétés du sel de l'hyoscine.

L'analyse donne à ce produit la formule $C^{17}H^{23}AzO^3HCl.AuCl^3$. Dans les eaux-mères, il n'a pas été possible de constater la présence d'hyoscyamine. Il est donc probable que la nature de la duboisine a été légèrement modifiée, par suite de transformations dans la fabrication de ce produit. E.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Y a-t-il formation de nitrates dans l'organisme des végétaux supérieurs? U. KREUSLER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 999); **E. SCHULZE** (*Ibid.*, t. 20, p. 1500). — Les auteurs de ces deux mémoires arrivent à une même conclusion : les nitrates qu'on peut rencontrer dans les végétaux ne se forment pas dans l'organisme de ces végétaux, mais viennent de l'extérieur.

Le premier de ces auteurs a cultivé des pommes de terre dans de la sciure de bois humide, préalablement lavée à l'eau distillée, et arrosée d'un liquide nutritif privé d'éléments azotés; il n'a pu constater dans la plante aucune trace de nitrates.

Le second a poussé l'expérience plus loin. Des pousses de lupin

et de courge, produites dans la germination de graines placées sur de la gaze paraffinée à la surface d'un vase plat rempli d'eau distillée, ne renfermaient pas de nitrates. Si l'on opère le développement dans du sable, préalablement lavé et humide, on trouve des nitrates dans le végétal, mais on observe que, pendant le développement, le sable renferme aussi des nitrates. L'auteur admet que ce sont les substances azotées de la graine qui passent dans le sable, s'y transforment en nitrates, et repassent à cet état dans le végétal.

A. FB.

L'urine humaine renferme-t-elle un acide libre?

E. BRÜCKE (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 95). — On sait que, d'après Liebig, l'urine ne renfermerait pas d'acide libre, mais elle devrait sa réaction acide aux sels acides qu'elle contient. E. Salkowski a indiqué une expérience qui semble contredire l'opinion de Liebig : si l'on épuise l'urine par l'éther, celui-ci abandonne par évaporation un résidu acide qui renferme souvent de l'acide hippurique libre. Cette expérience n'a cependant pas paru assez décisive à son auteur pour qu'on en pût conclure que l'acidité de l'urine soit due à de l'acide hippurique libre. Enfin, Maly et Donath admettent que l'acidité de l'urine est due à une saturation réciproque incomplète des bases et des acides de l'urine, et comparable en tout point à l'acidité d'une solution renfermant molécules égales de phosphate disodique et d'acide hippurique.

Sans arriver à trancher la question, l'auteur démontre que l'acidité de l'urine n'est pas due à l'acide hippurique. En effet, cet acide dissous dans l'eau distillée à la dose de 1/55000 fait immédiatement virer au violet le rouge Congo, tandis qu'aucune urine n'a d'action sur ce réactif; bien plus, il faut ajouter à l'urine humaine une certaine quantité d'acide (chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique) pour l'amener à faire virer le rouge Congo; la quantité d'acide qu'il faut ainsi ajouter ne peut pas être déterminée, car, avant que la réaction ne se produise, il se forme peu à peu un précipité qui renferme la matière colorante.

Cette expérience permet en outre d'affirmer que l'urine ne renferme pas d'acide carbonique libre; en effet, ce gaz, libre ou en solution aqueuse, réagit immédiatement sur le rouge Congo en le faisant passer au violet. On est donc forcé d'admettre que l'acide carbonique qu'abandonne l'urine quand on l'évapore est due à la dissociation des bicarbonates qu'elle renferme.

AD. F.

Sur la quantité d'oxygène absorbée dans le doublement de l'hémoglobine en albumine et

hématine, **M. LEBENSBAUM** (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 165-180).

— On sait par les recherches de Hoppe-Seyler qu'une solution aqueuse d'oxyhémoglobine, abandonnée au contact des alcalis à l'abri de l'air et de l'oxygène, se décompose en donnant de l'hémochromogène; si on donne alors accès à l'oxygène, l'hémochromogène disparaît pour faire place à l'hématine, et on trouve alors dans la solution de l'hématine et une matière albuminoïde : une certaine quantité d'oxygène a été fixée dans la seconde phase de ce dédoublement.

Nencki et Lachowicz ont étudié la quantité d'oxygène qui est absorbée dans le dédoublement de la parahémoglobine par les alcalis : ils ont évalué cette quantité à 6,08 0/0 de la parahémoglobine (en poids).

L'auteur du présent mémoire s'est livré à la même étude sur l'oxyhémoglobine et sur l'hémoglobine oxycarbonique. Il est arrivé à ce résultat, surprenant au premier abord, que la quantité d'oxygène absorbée dans le dédoublement de ces deux matières par les alcalis augmente avec la durée de l'expérience. C'est ainsi qu'il a trouvé :

<i>Oxyhémoglobine.</i>		<i>Hémoglobine oxycarbonique.</i>	
Après 8 jours.....	1.40 %	Après 7 jours.....	1.31 %
25 jours.....	3.19	9 jours.....	1.33
30 jours.....	3.79	34 jours.....	3.02
42 jours.....	4.95	42 jours.....	3.79
49 jours.....	6.00	58 jours.....	4.40
55 jours.....	6.85		

Or, si l'on se souvient que les solutions alcalines d'albuminoïdes s'oxydent au contact de l'air, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée (Nencki et Sieber), on peut expliquer le résultat des recherches précédentes en admettant que l'albuminoïde, qui prend naissance dans le dédoublement de l'oxyhémoglobine par les alcalis, continue à s'oxyder lentement.

On peut tourner cette difficulté. Nencki et Sieber ont, en effet, démontré que les solutions acides d'albuminoïdes ne s'oxydent pas directement par l'oxygène : il n'y a donc qu'à rechercher quelle est la quantité d'oxygène qui est absorbée dans le dédoublement de l'hémoglobine par les acides. En employant de l'acide sulfurique à 10/00, l'auteur a trouvé que la quantité d'oxygène absorbée dans le dédoublement de l'oxyhémoglobine est 1,1 0/0 de cette matière.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 22 JUILLET 1887.

Présidence de M. SILVA.

M. HARDY présente en son nom et en celui de M. CALMELS une note sur la pilocarpine $C^{11}H^{16}Az^2O^2$. Il en décrit d'abord certains sels, puis les dédoublements. Les oxydants la transforment en pilocarpidine $C^{10}H^{18}Az^2O^3$ que l'on rencontre également dans les eaux mères de la préparation de la pilocarpine. L'ébullition prolongée avec l'eau la dédouble en triméthylamine et acide β -pyridinolactique $C^8H^9AzO^3$. Celui-ci est incristallisable et forme des sels avec les acides et les bases.

Inversement, MM. Hardy et Calmels ont pu réaliser la synthèse de la pilocarpine en traitant l'acide pyridinolactique par le bromure de phosphore et chauffant l'acide pyridine bromopropionique produit avec de la triméthylamine. Il se produit ainsi de la pilocarpidine, que l'on transforme d'abord en iodométhylate au moyen de l'iodure de méthyle, puis en méthylhydrate en traitant l'iodométhylate par l'oxyde d'argent humide. L'oxydation de ce méthylhydrate par le permanganate d'argent fournit la pilocarpine qui a été identifiée avec le produit primitif par l'étude de ses sels et de ses propriétés physiologiques.

M. BÉHAL a obtenu l'éthylpropylacétylène $C^2H^5-CH^2-C\equiv C-C^2H^5$ en traitant la butyrone par le perchlorure de phosphore, puis le chlorure obtenu par la potasse alcoolique. L'éthylpropylacétylène bout à 106-107°. Sa densité à 0° est 0,760. Il ne se combine pas avec le chlorure cuivreux ammoniacal, mais avec le chlorure mercurique. Il s'unit énergiquement au brome. Dissous dans l'acide sulfurique, puis distillé avec l'eau, il a régénéré la butyrone.

M. BOULZOUREANO a réalisé la production des sélénites cristallisés en chauffant à 200° en tubes scellés les sélénites amorphes avec une solution étendue d'acide sélénieux; il décrit les sélénites de sesquioxyde de fer, de cobalt, de nickel, de manganèse, de cadmium, de cuivre et de zinc, ainsi obtenus.

M. LEROY a fait réagir le brome à froid sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium. On obtient ainsi très facilement les benzines bromées. La benzine bibromée obtenue est formée du dérivé para contenant environ 14 0/0 du dérivé méta. La benzine tribromée contient surtout le composé (1.2.4) mélangé d'un peu du dérivé symétrique (1.3.5). Le chlorure d'aluminium seul attaque à 110° la benzine p.-bibromée, en donnant de la monobromobenzine, de la m.-bibromobenzine et des tribromobenzines.

MM. FAUCONNIER et SANSON préparent les éthers chlorhydriques de la glycérine en chauffant celle-ci à 200° dans un courant de gaz chlorhydrique. Ils obtiennent, outre ces éthers, une substance cristallisée en aiguilles blanches fusibles à 110°, peu solubles dans l'eau et qui paraît être un polymère de l'épichlorhydrine.

M. BICOT a fait réagir différents chlorures organiques sur l'oxyde de plomb à haute température. Le chloroforme benzylique donne du chlorure de benzoyle, et le chloroforme éthylique du chlorure d'acétyle. Traité de même, le chlorure de benzylidène lui a fourni de l'aldéhyde benzoïque, et le chlorure de benzyle s'est converti en oxyde de benzyle.

M. MILLOT a fait l'étude de la matière noire, insoluble dans l'alcool, obtenue dans l'électrolyse d'une solution ammoniacale avec des électrodes en charbon de cornue. Cette substance, oxydée en solution ammoniacale par l'eau oxygénée, lui a principalement fourni de l'acide cyanurique. Dans certaines opérations, il a obtenu cet acide cristallisé en grandes lames, identiques avec la forme décrite autrefois par Liebig sous le nom d'acide cyanilique.

M. MAUMENÉ a oxydé le sucre par un poids égal de permanganate de potassium en agitant continuellement. La liqueur s'échauffe légèrement et, quand le permanganate a disparu, elle ne renferme plus de sucre. La liqueur filtrée est neutre; elle donne, avec le chlorure de calcium un précipité cristallin entièrement soluble dans un excès d'eau avec l'acétate de plomb au précipité contenant l'acide triéjique $C^6H^6O^{10}$, dénué de pouvoir rotatoire, puis avec le sous acétate, un précipité floconneux contenant l'acide hétéjique $C^{12}H^{12}O^{16}$ doué du pouvoir rotatoire. Les deux acides donnent des sels cristallisés comme l'a indiqué M. Maumené. (*Bull.* XXII, p. 2.)

M. MAUMENÉ a observé que lorsque l'on ajoute de l'eau de chlore à de l'ammoniaque en mélangeant rapidement les deux solutions, il ne se dégage pas d'azote. L'évaporation dans le vide laisserait des cristaux de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce liquide, traité par le sulfate de cuivre et la soude, donne une liqueur incolore, ce qui permet de le différencier de l'ammoniaque.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 140. — Homologues de l'acétylacétone; méthodes générales pour la préparation d'une série de diacétones, des acétones simples et de leurs dérivés (III); par M. Alph. COMBES.

Dans deux mémoires précédents, j'ai décrit les principales propriétés de l'acétylacétone, et j'ai fait remarquer que le groupe CH^2 de ce composé, qui est compris entre deux groupements CO , jouit de propriétés nettement acides, et qu'en particulier ses deux atomes d'hydrogène ne peuvent être attaqués par l'action directe du chlore. Je vais décrire aujourd'hui une nouvelle réaction qui met en évidence ces propriétés, et qui est très importante, puisqu'elle donne plusieurs méthodes générales de préparation.

Quand on projette un fragment de sodium dans de l'acétylacétone, on constate une vive réaction; l'hydrogène est déplacé et se dégage rapidement pendant que le sodium se dissout. Il y a en même temps formation d'un composé solide blanc, qui se précipite; le liquide s'épaissit et finit par se prendre en masse. Pour obtenir le composé solide qui se forme, à l'état de pureté, il convient de diluer l'acétylacétone dans l'éther anhydre. La réaction est très régulière, mais il faut employer du sodium coupé en lamelles très minces pour qu'il puisse se dissoudre facilement; le composé blanc qui prend naissance étant complètement insoluble dans l'éther, le sodium se recouvre d'une pellicule qui arrête l'action. En se servant de fragments très petits et en agitant fréquemment, on évite cet accident. Le précipité blanc, très volumineux, qui s'est déposé au fond du vase, est un dérivé monosodé de l'acétylacétone



C'est un des hydrogènes du chaînon central CH^2 qui a été remplacé par le sodium; en effet il suffit d'ajouter de l'eau à ce composé pour le détruire et le transformer en acétate de sodium et acétone; la réaction est immédiate, et la simple exposition à l'air humide suffit pour la provoquer. Le dérivé sodé est donc un acétylacétonate de sodium, et l'hydrogène qui a été remplacé se comporte exactement comme un hydrogène acide; je montrerai plus loin que les deux hydrogènes du groupe CH^2 jouissent de cette propriété, et que l'un d'eux étant remplacé par un radical monovalent on peut encore substituer du sodium à l'autre.

J'ai cherché à utiliser le dérivé sodé de l'acétylacétone pour la synthèse d'une série d'homologues supérieurs de ce corps. Pour cela j'ai fait réagir les iodures alcooliques sur le dérivé sodé; cela réussit parfaitement.

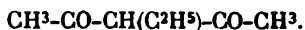
Si l'on met dans un matras scellé le composé $C^3H^7O^2Na$ avec un excès d'iodure d'éthyle, et qu'on chauffe au bain d'huile pendant quelques heures à la température de 150-160°, on voit le solide blanc peu dense et très volumineux se transformer rapidement en iodure de sodium, qui se précipite sous la forme d'une poudre cristalline très dense. Quand la transformation est complète, on décante le liquide, et on lave le précipité à l'éther. Les liquides de lavage sont réunis à celui qu'on a décanté et on distille pour séparer le dissolvant et l'iodure d'éthyle en excès. On obtient ainsi un liquide incolore, bouillant entre 175 et 180°, d'une odeur très voisine de celle de l'acétyl-acétone. L'analyse donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,4277
Acide carbonique.....	1,0270
Eau.....	0,3590
II. Matière employée.....	0,1711
Acide carbonique.....	0,4097
Eau.....	0,1446

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour $C^7H^{14}O^2$.
C.....	65,48	65,34	65,62
H.....	9,33	9,46	9,37

Cette composition répond exactement à celle de l'éthylacétyl-acétone :

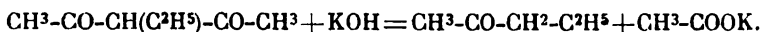


Quant à la constitution, celle du dérivé sodé étant établie, il ne saurait y avoir de doute; d'ailleurs, si nous appliquons à cette diacétone nouvelle le procédé qui nous a servi à établir la constitution de l'acétylacétone, il donnera immédiatement le même résultat.

J'ai traité deux grammes d'éthylacétylacétone par de la potasse caustique; on constate immédiatement une solidification de toute la masse, et si l'on chauffe légèrement, il distille un liquide incolore qui, rectifié à nouveau, passe à la température de 99-101°.

Il se combine immédiatement au bisulfite de sodium; ce caractère, son point d'ébullition et ses propriétés l'identifient d'une manière certaine avec le méthylpropylcarbonyle, que M. Friedel a

obtenu en distillant un mélange d'acétate et de butyrate de chaux. L'équation suivante rend compte de la formation de cette acétone par le dédoublement de l'éthylacétylacétone



L'éthylacétylacétone est un liquide incolore, d'une odeur assez agréable ; elle bout à la température de 178-179° sous la pression normale. Elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que l'acétylacétone, elle se mélange en toutes proportions aux autres dissolvants. Je n'ai pas réussi à obtenir une combinaison définie avec le bisulfite de sodium, bien que, comme pour l'acétylacétone, le mélange s'échauffe fortement. Les propriétés générales sont les mêmes que celles de l'acétylacétone.

La production de l'éthylacétylacétone au moyen du dérivé sodé de l'acétylacétone montrait évidemment que le procédé suivi pour sa préparation est général et peut servir à la préparation de tous les homologues compris dans la formule :



Pour vérifier ce fait une fois de plus, j'ai fait réagir en suivant la même méthode, l'iodure d'iso-amyle sur l'acétylacétonate de sodium : 18 grammes de ce dernier composé ont été additionnés d'un excès d'iodure, et chauffés en matras scellé à la température de 175-180° pendant six heures. La réaction est complète et tout le dérivé sodé est transformé. Le produit de la réaction est alors traité comme je l'ai indiqué pour l'éthylacétylacétone. On obtient en rectifiant au thermomètre un liquide bouillant bien, sans décomposition, à la température de 220-225° : c'est l'iso-amylacétylacétone



Il était intéressant d'étudier les produits de son dédoublement par la potasse, aucun méthyl-hexyl-carbonyle n'ayant été obtenu par synthèse totale et l'un d'eux, l'acétone caprylique, ayant été dérivé du caprylidène de l'huile de ricin (1).

Sur cette nouvelle diacétone comme sur les précédentes, la potasse réagit à froid ; pour obtenir la décomposition, j'ai mis la quantité théoriquement nécessaire de potasse solide et j'ai chauffé jusqu'à sa dissolution complète ; en continuant à chauffer, il distille un liquide limpide d'une odeur très agréable, quoique rappelant celle de l'alcool iso-amylque.

Rectifié soigneusement, ce liquide bout sous la pression normale à la température de 170-171° ; il se combine au bisulfite de sodium, mais lentement ; le mélange devient d'abord épais et prend la consistance du beurre ; puis, au bout de vingt-quatre heures, le tout s'est solidifié et transformé en beaux cristaux incolores.

Ce sont bien là les propriétés du méthylhexyloxy-carbonyl du caprylidène. La préparation de cette acétone par mon procédé est très facile, et sa constitution étant connue d'une manière certaine, il est facile de s'en servir pour étudier d'une manière sûre l'acide isocaprylique ou isobutylacétique qui doit résulter de son oxydation.

Une autre propriété générale des diacétones obtenues par ce procédé est de posséder encore un atome d'hydrogène remplaçable par le sodium, c'est le second atome d'hydrogène du chaînon CH^2 , et les dérivés sodés qu'on obtient ainsi ont la forme :



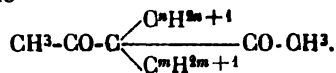
J'ai essayé cette réaction sur l'éthylacétylacétone et j'ai constaté qu'il se produit un composé solide blanc, tout à fait semblable à celui que fournit l'acétylacétone ; mais la réaction est beaucoup moins vive et nécessite pour se terminer l'intervention de la chaleur.

Ce composé, lavé à l'éther anhydre, a été traité par l'iode d'éthyle en matras scellé, chauffé au bain d'huile à 180-185° pendant six heures. On reprend par l'éther et on distille.

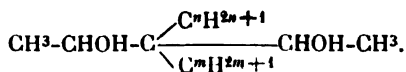
J'ai obtenu ainsi un liquide bouillant vers 200° : c'est la diéthylacétone $\text{CH}^3\text{-CO-C}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{-CO-CH}^3$, que la potasse dédouble comme toutes les diacétones dont j'ai parlé.

La réaction que j'ai exposée dans ces quelques pages, a une importance considérable, tant par sa généralité que par la facilité avec laquelle elle permet de préparer un grand nombre d'acétones qu'il était très difficile d'obtenir.

Je viens de montrer en effet que la réaction des iodures alcooliques sur les dérivés sodés de l'acétylacétone fournit une méthode générale pour la préparation des diacétones comprises dans la formule générale



D'après ce que j'ai dit dans un mémoire précédent sur l'hydrogénation de l'acétylacétone, on pourra par le même moyen préparer tous les glycols bissecondaires compris dans la formule générale



J'ai montré qu'en même temps que le glycol amylique dérivé de l'acétylacétone, on pouvait obtenir la pinacone correspondante, nouvel alcool tétratomique. Il est permis d'espérer que cette réaction se passera de la même manière avec les diacétones supérieures.

Le dédoublément par la potasse de cette série de diacétones fournit le moyen le plus commode, et celui qui fournit les meilleurs rendements, de préparer les acétones simples répondant à la formule générale



La seule méthode employée pour les acétones un peu élevées était la préparation au moyen de dérivés de l'éther acétylacétique, méthode très coûteuse et très pénible à cause de la faiblesse des rendements.

Il résulte immédiatement de là qu'il sera facile de préparer les alcools secondaires correspondants et la série des carbures acétyléniques dérivés de ces acétones.

Enfin, de toutes les réactions que j'ai exposées dans cette étude et les deux précédentes sur l'acétylacétone et quelques dérivés, il résulte que le groupement CH^3 , que contient l'acétylacétone, est doué de propriétés nettement acides, et que les hydrogènes de ce groupe jouissent de toutes les propriétés des atomes d'hydrogène typique des acides. L'action du chlore, du brome, de l'ammoniaque et du sodium démontrent surabondamment ce fait.

Cette propriété est commune à tous les composés renfermant un groupe CH^3 compris entre deux groupements acétoniques et même deux groupes CAz. Les dérivés métalliques qu'on obtient par substitution du sodium à un des hydrogènes du chaînon central de l'acétylacétone sont de véritables sels.

Je montrerai d'ailleurs que le sodium n'est pas le seul métal capable de se substituer à ces hydrogènes et qu'on peut obtenir des dérivés métalliques parfaitement stables, renfermant de l'aluminium.

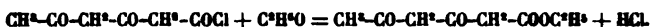
(Laboratoire de M. Friedel à la Faculté des sciences.)

N° 141. — Nouvelles synthèses dans la série grasse, au moyen du chlorure d'aluminium (IV); par M. Alph. COMBES.

En exposant, dans un mémoire précédent, la préparation de l'acétylacétone, et la réaction du chlorure d'aluminium sur les chlorures acides, j'ai émis l'hypothèse que l'acétylacétone résulte de la décomposition spontanée d'un nouvel acide, l'acide acétyl-

acétylacétique, en anhydride carbonique et acétylacétone; le fait du dégagement d'acide carbonique pendant la destruction par l'eau du composé organo-métallique $C^{12}H^{14}O^2Al^2Cl^2$ et la constitution, maintenant parfaitement établie de l'acétylacétone, rendent cette hypothèse vraisemblable.

Mais il importait de la démontrer d'une manière plus certaine et de rechercher en même temps si, à défaut de l'acide libre, il ne serait pas possible de préparer quelques-uns de ses éthers ou de ses sels. J'ai pensé qu'en substituant l'alcool absolu à l'eau dans la destruction du composé organo-métallique, on obtiendrait l'éther éthylique de l'acide présumé; tout se passe, en effet, dans mon hypothèse, comme si on avait affaire à un chlorure d'acide: en substituant l'alcool à l'eau, on doit donc avoir un éther



J'ai donc pris du composé organo-métallique fraîchement préparé; le ballon qui le contenait a été surmonté d'un entonnoir à robinet permettant d'introduire de l'alcool, et muni d'un tube à dégagement communiquant avec une série de flacons fortement refroidis pour condenser les produits volatils s'il s'en forme; on pouvait enfin recueillir les gaz qui se dégageraient.

Dès les premières gouttes d'alcool ajoutées, il se manifeste une réaction très vive, suivie d'un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et d'un échauffement considérable. Dans les matras refroidis, il ne se condense rien; il n'y a pas formation de chlorure d'éthyle, et il ne se dégage que de l'acide chlorhydrique.

On ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution complète du composé organo-métallique et on obtient un liquide visqueux, presque incolore, qu'on ne peut distiller même dans le vide. Afin de détruire les combinaisons de chlorure d'aluminium et d'alcool qu'il contient, on le traite par un excès d'eau; il se dissout entièrement en colorant la solution en rose vif. J'ai épuisé la solution par le chloroforme, et, après plusieurs épuisements, rectifié le liquide rougeâtre ainsi obtenu; la majeure partie de ce liquide bout à 180-182° sous la pression normale. Je reviendrai sur ce résultat; je n'ai pas tardé à reconnaître qu'il était nécessaire d'éviter autant que possible l'élévation de température pendant la réaction. J'ai alors modifié le procédé de préparation de la manière suivante: le composé organo-métallique préparé comme d'ordinaire est séparé du chloroforme qu'il retient; on le jette par petites portions dans de l'alcool en excès, fortement refroidi pendant la durée de la réaction. La dissolution est assez lente; quand elle est achevée, on verse le

liquide visqueux obtenu dans l'eau, qu'on a soin de ne pas employer en trop grand excès; il se sépare alors une huile rougeâtre qu'on peut facilement séparer par décantation. On rectifie au thermomètre et on sépare ainsi quatre portions distinctes :

1° De l'éther acétique facilement reconnaissable à son point d'ébullition et à son odeur;

2° Une portion liquide, bouillant à 180-182°, identique à celle obtenue dans la première préparation;

3° Un second liquide incolore, qui ne distille pas à l'air, mais bout entre 120 et 125° sous la pression de 18 à 20 millimètres;

4° Enfin, il reste dans le ballon à distillation un résidu rouge foncé qui cristallise par refroidissement.

Le liquide, bouillant à 180°, est de l'éther acétylacétique; son analyse donne, en effet, les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,2483
Acide carbonique.....	0,5040
Eau.....	0,1790
II. Matière employée.....	0,2508
Acide carbonique.....	0,5077
Eau.....	0,1794

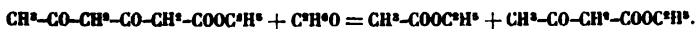
Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ² .
C.....	55,34	55,10	55,38
H.....	8,00	7,93	7,69

La densité de vapeur, prise par la méthode Meyer dans la vapeur de benzoate d'amyle, est 4,68; la densité théorique est 4,50.

Du reste, ce liquide présente toutes les propriétés de l'éther acétylacétique; sa formation est d'autant plus facile que la réaction de l'alcool sur le composé organo-métallique a été menée plus vite et que l'échauffement a été plus considérable. Cela explique que, dans la première opération, je n'aie obtenu que cet éther, dont c'est d'ailleurs un moyen commode de préparation.

La présence simultanée de l'éther acétique et de l'éther acétylacétique s'explique aisément par une décomposition que subit l'éther acétylacétylacétique, et qui nous servira à le caractériser; en présence de l'alcool et de l'acide chlorhydrique il se dédouble en éthers acétique et acétylacétique :



Il suffit d'une légère élévation de température pour provoquer ce dédoublement.

La présence des deux éthers précédents était déjà un argument en faveur de l'existence de l'éther acétylacétylacétique; j'ai alors soumis à une nouvelle rectification dans le vide la portion bouillant entre 120 et 125°; j'ai isolé la portion principale bouillant à 122-124°, sous la pression de 18 millimètres, et je l'ai analysée.

I. Matière employée.....	0,3048
Acide carbonique.....	0,6212
Eau.....	0,1967
II. Matière employée.....	0,2711
Acide carbonique.....	0,6536
Eau.....	0,1764

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour	
			C ⁶ H ¹⁰ O ² .	C ⁶ H ¹⁰ O ² .
C.....	55,57	55,69	55,81	55,38
H.....	7,14	7,23	6,94	7,69

chiffres qui diffèrent déjà notablement de ceux auxquels conduit l'éther acétylacétique, et répondent bien à la composition de l'éther cherché; mais il est nécessaire de déterminer le poids moléculaire pour avoir une certitude.

J'ai essayé sans succès de me servir de la méthode de Meyer en opérant dans la vapeur de diphenylamine et dans celle de benzoate d'amyle; en opérant dans l'air, j'ai toujours eu une explosion dans l'appareil; même en opérant dans l'azote, je n'ai pu éviter une décomposition plus ou moins avancée, de sorte que les nombres obtenus, tous supérieurs à la densité de l'éther acétylacétique, étaient encore trop faibles pour l'éther cherché. J'ai alors employé la méthode de Gay-Lussac, modifiée par Hofman, et j'ai opéré dans la vapeur d'aniline commerciale, bouillant à 190°. J'ai ainsi obtenu pour densité le nombre 5,89 correspondant au poids moléculaire 170, la densité théorique serait 5,95 pour le poids moléculaire 172, ce qui démontre que le liquide étudié est bien l'éther cherché



La meilleure manière de caractériser ce composé est de le faire réagir sur la phénylhydrazine; les deux oxygènes acétoniques sont remplacés comme dans l'acétylacétone.

Comme on devait s'y attendre, le sodium réagit avec la plus grande facilité sur cet éther et donne un dérivé monosodé solide; il ne m'a pas été possible de vérifier si la substitution porte sur le

premier ou le second chaînon CH_3 ; mais l'action des iodures alcooliques permettra facilement d'en établir la constitution.

Les autres alcools réagissent facilement sur le composé organo-métallique et permettent d'obtenir la série des éthers; il est important d'opérer à froid, avec précaution, sans quoi on obtient seulement les éthers de l'acide acétylacétique, dont c'est d'ailleurs un moyen commode de préparation.

Après la distillation de l'éther acétylacétylacétique, il reste dans le ballon un résidu rouge foncé qui ne peut distiller, mais qui, par refroidissement, se solidifie complètement et présente une structure cristalline. Repris par l'éther de pétrole, il s'y dissout facilement à chaud et cristallise par refroidissement en grosses aiguilles; pour arriver à l'obtenir pur, il faut le dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool absolu bouillant et le purifier par cristallisations successives. On obtient ainsi de jolies aiguilles d'un rouge clair, qui se présentent sous la forme de prismes probablement clinorhombiques.

L'angle plan des faces latérales du prisme est de $76^{\circ},5$; les cristaux agissent vivement sur la lumière polarisée et éteignent obliquement. Le point de fusion est $129-130^{\circ}$; ce composé contient de l'aluminium; l'analyse donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,3302
Acide carbonique.....	0,6443
Eau.....	0,1878
II. Matière employée.....	0,2804
Alumine.....	0,0249
III. Matière employée.....	0,3573
Alumine.....	0,0242

Soit en centièmes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O})^2\text{Al}^2$.
C.....	53,24	"	"	53,33
H.....	6,29	"	"	6,11
Al.....	"	4,96	4,97	5,00

L'alumine a été dosée par deux procédés différents, d'abord en décomposant par l'ammoniaque la solution alcoolique du composé, puis en l'attaquant par un mélange d'acides sulfurique et azotique.

Ces nombres correspondent très exactement à la formule $(\text{C}^6\text{H}^{11}\text{O})^2\text{Al}^2$; il semble donc que ce soit un véritable sel d'aluminium de l'éther acétylacétylacétique.

Les propriétés de ce corps sont très remarquables: il est d'une

stabilité considérable, et les acides ne le décomposent pas à froid; l'acide sulfurique même concentré ne l'attaque pas; l'acide azotique le dissout, mais ce n'est qu'en chauffant qu'il le décompose. Chauffé, il fond sans altération, et ce n'est qu'en le portant à une haute température qu'il se détruit, mais alors presque avec explosion, et en brûlant, il donne de l'alumine qui tapisse les parois du tube dans lequel on l'a chauffé.

Un composé tout à fait analogue se produit dans la préparation de l'acétylacétone : j'avais remarqué que la rectification du liquide laisse un très faible résidu qui finit par cristalliser; on trouve dans la masse solide de petits prismes hexagonaux rouge vif; l'examen cristallographique les différencie nettement de ceux dont je viens de parler. D'ailleurs, les dissolvants ne sont pas les mêmes: celui-ci est bien soluble dans l'éther, l'alcool et le chloroforme, mais pas du tout dans l'éther de pétrole et la benzine; de plus, le point de fusion est 190° et non pas $129-130^{\circ}$. Toutes les autres propriétés sont semblables à celles du composé que fournit la préparation de l'éther, même stabilité et résistance à la chaleur et aux acides.

J'ai cherché à purifier le plus complètement possible cette substance, dont je possédais quelques décigrammes provenant de la rectification de plus de 1 kilogramme d'acétylacétone. Après plusieurs cristallisations dans l'éther on obtient de petits cristaux rouge vif, transparents, mais toujours souillés par une matière résineuse brune, que je n'ai pu enlever complètement. L'analyse ne pouvait, par suite, donner de résultats bien exacts; cependant l'alumine a été dosée :

Matière employée.....	0,2858
Alumine.....	0,0412

soit 7,69 0/0 d'aluminium; la formule $(C^3H^7O^3)^6Al^2$ exige 8,33 0/0. Cependant, par analogie avec ce qui se passe pour l'éther acétylacétique, je pense qu'on doit adopter cette formule; et qu'il paraît vraisemblable d'admettre que ces composés sont dus à la soudure de 6 molécules d'éther acétylacétylacétique pour l'un, et d'acétylacétone pour l'autre, avec deux atomes d'aluminium, cette liaison se faisant, non pas par l'intermédiaire de l'oxygène, comme dans le composé $C^{12}H^{14}O^6Al^2Cl^8$, mais par un des groupes acides CH^3 de ces deux corps. Ces deux composés organométalliques seraient alors de véritables sels d'aluminium, analogues aux dérivés sodés de l'acétylacétone et à l'éther acétylacétylacétique.

Il était important de s'assurer que la réaction, qui est si nette

avec le chlorure d'acétylène s'accomplit avec la même facilité quand on s'adresse à un autre chlorure acide. J'ai constaté qu'il en est bien ainsi pour les chlorures, de propionyle, d'isobutyryle, de valéryle et de butyryle normal. J'ai commencé l'étude plus détaillée des produits de la réaction avec le chlorure de butyryle, et je vais indiquer les premiers résultats de cette étude.

Le chlorure de butyryle normal, parfaitement pur, a été traité comme je l'ai indiqué pour le chlorure d'acétylène, mais la masse, qui se solidifie par refroidissement, n'est pas incolore comme dans le cas du chlorure d'acétylène, mais bien fortement colorée par la présence de matières goudroneuses dont on ne peut éviter la production, même en employant le chloroforme pour diluer le chlorure de butyryle.

Quand la réaction est terminée, on traite par l'eau afin de détruire le composé organo-métallique : il reste une masse semi-fluide fortement colorée en vert ; pour la séparer on la dissout dans le chloroforme. L'évaporation de ce dissolvant laisse un liquide, dont la rectification à l'air ne donne presque rien ; le thermomètre monte jusqu'à la température de 300° ; arrivé là, j'ai continué la rectification dans le vide, et j'ai obtenu, bouillant d'une manière bien constante à la température de 216° sous la pression de 14 millimètres, un liquide à peu près incolore. Par refroidissement, il se prend en masse ; on exprime les cristaux ainsi obtenus, encore souillés par une huile à odeur butyrique, puis on dissout dans le chloroforme ou l'éther et on laisse évaporer. On obtient ainsi de très beaux cristaux transparents dont le point de fusion est 107° . L'analyse donne les résultats suivants :

I. Matière employée.....	0,3620
Acide carbonique.....	0,9049
Eau.....	0,2863
II. Matière employée.....	0,2471
Acide carbonique.....	0,6195
Eau.....	0,1927

Soit en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour	
			$C^{12}H^{18}O^4$.	$C^{12}H^{16}O^3$.
C.....	68,27	68,39	63,15	68,57
H.....	8,78	8,65	8,94	8,57

Ces nombres correspondent à la formule $C^{12}H^{18}O^3$ et non à la formule $C^{12}H^{20}O^4$ à laquelle je m'attendais ; ce n'est donc pas l'acide dibutyrylbutyrique qu'on obtient ; je vais montrer que c'est

un anhydride de cet acide, anhydride dont la formation n'est pas due à la réunion de deux molécules avec perte d'eau, mais à l'élimination d'une molécule d'eau à l'intérieur de la molécule, d'une manière analogue à celle qui donne lieu à la formation des lactones.

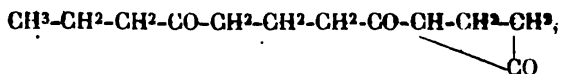
Pour fixer la formule présumée, il était nécessaire de connaître le poids moléculaire de la substance; j'ai essayé à diverses reprises de prendre la densité de vapeur par la méthode de Meyer en opérant dans la vapeur de mercure; celle de diphénylamine ne suffit pas; il n'y a pas de volatilisation.

Malheureusement, à cette température, quelles que soient les précautions que l'on prenne, il y a décomposition de la substance, même en opérant dans l'azote.

Je me suis alors servi de la propriété qu'a ce corps d'agir comme un acide vis-à-vis des alcalis, sans être décomposé à froid et en solution étendue par un excès de potasse. Le corps étant insoluble dans l'eau, j'ai opéré en solution alcoolique en me servant, comme indicateur de la phtaléine du phénol. J'ai pesé exactement 0^{gr},210 du corps, puis j'ai fait tomber dans sa solution goutte à goutte une solution très étendue de potasse alcoolique jusqu'à réaction alcaline.

La solution était telle que 23^{cc},4 renfermaient exactement 0^{gr},056 de potasse; il a fallu employer 27 centimètres cubes de la solution pour arriver à la neutralisation complète, c'est-à-dire 0^{gr},060 de potasse; or, si l'on admet le poids moléculaire 210 de la formule C¹²H¹⁸O³, il aurait fallu 0^{gr},059 de potasse. L'expérience plusieurs fois répétée a toujours donné le même résultat. Le composé C¹²H¹⁸O³ agit comme un acide monobasique, mais sa saturation par la potasse donne des sels dont la formule est C¹²H¹⁷O⁴K; il y a fixation d'une molécule d'alcali.

On peut donc attribuer à ce composé la formule



en supposant que l'élimination se fait comme je l'indique dans le schéma précédent.

J'ai cherché à préparer les sels de l'acide dibutyrylbutyrique en saturant son anhydride par la potasse et la soude; on obtient des sels incristallisables et très avides d'eau; le composé primitif y était insoluble. Par double décomposition de ces sels avec le chlorure de baryum, on obtient le sel de baryum, cristallisé en fines aiguilles.

Le sel d'argent, obtenu par précipitation, est blanc, floconneux, mais ne tarde pas à noircir complètement. J'ai également cherché à faire l'éther de l'acide dibutyrylbutyrique par l'action de l'alcool sur le composé organo-métallique; je n'ai obtenu jusqu'ici que de l'éther butyrique et un liquide bouillant à 130° dans le vide, présentant une composition voisine de l'éther butyrylbutyrique, dont la formation s'expliquerait aisément. On voit par ce rapide exposé que l'analogie entre la réaction du chlorure d'acétyle et celle du chlorure de butyryle est complète. Cette étude sera continuée.

(Laboratoire de M. Friedel à la Faculté des sciences.)

N° 142. — De l'action du chlore sur les sulfates des radicaux alcooliques; préparation de quelques dérivés chlorés nouveaux; par W. SPRING et A. LECRENIER.

L'un de nous a étudié, en collaboration avec son ami M. C. Winsinger, comment variait, d'un terme à un autre, dans les combinaisons sulfoniques de la série grasse, le pouvoir de fournir, par l'action du chlore, des produits de substitution (1). Ce travail, entrepris en vue de vérifier certaines conclusions théoriques déduites de la conception émise par Kolbe, a montré que, dans les termes inférieurs de la série, les atomes d'hydrogène des combinaisons sulfoniques étaient complètement soustraits à l'action du chlore, bien que ce métalloïde enlève successivement, par voie de substitution, tout l'hydrogène à leurs hydrures correspondants. Le remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupe SO^3H dans 1 molécule d'hydrocarbure, ou par $-\text{SO}^2-$ dans 2 molécules, change le caractère chimique de tous les autres atomes d'hydrogène (2). Bien plus, si l'on force l'entrée du chlore dans la molécule sulfonique, par l'emploi d'un chlorurant suffisamment énergique, les groupes sulfoniques sont invariablement expulsés. On doit donc admettre une sorte d'incompatibilité entre ceux-ci et les atomes de chlore.

Dans les termes plus élevés de la série, on a rencontré moins de résistance à l'action du chlore. Ainsi, on a pu obtenir, par l'action directe du chlore, un acide amylsulfonique mono-chloré; mais le groupe sulfonique cédait la place quand la molécule était plus chlorée. Les groupes sulfoniques paraissent, d'après cela, ne

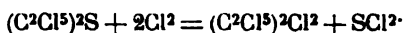
(1) *Bulletin de l'Académie de Belgique* (3), t. 2, p. 466; t. 4, p. 230 et t. 7, p. 9.

(2) Les dérivés chlorés connus des combinaisons sulfoniques se produisent par voie indirecte.

donner une grande stabilité qu'aux termes inférieurs de la série; leur influence n'était pas assez puissante pour dominer sur des molécules plus compliquées.

Cela étant, il devenait désirable, pour l'histoire des dérivés sulfurés des radicaux alcooliques, d'examiner aussi l'action du chlore sur un nombre suffisant de ces corps et de réunir ainsi les documents permettant de faire une étude comparée des propriétés de ces diverses séries.

L'action du chlore sur les sulfures organiques est peu connue; les dérivés sulfurés du méthyle et de l'éthyle ont été seuls soumis jusqu'à aujourd'hui à l'action directe de ce métalloïde. Cependant on peut déjà noter un renseignement utile. Ainsi, les dérivés sulfurés du méthyle fournissent seulement des produits de substitution, depuis $(\text{CH}^3\text{Cl})^2\text{S}$ jusqu'à $(\text{CCl}^3)^2\text{S}$ (1), tandis que les dérivés de l'éthyle donnent, en outre, si le chlore est en excès, de l'hexachlorure de carbone et du chlorure de soufre (2). D'après cela, le soufre serait moins fortement attaché au groupe C^3Cl^3 qu'au groupe CCl^3 , car $(\text{C}^3\text{Cl}^3)^2\text{S}$ peut faire la double décomposition avec 2 molécules de chlore, selon l'équation :



Il est à prévoir que dans les termes supérieurs de la série des sulfures, l'attache du soufre sera moins forte encore. L'origine de la moins grande stabilité des combinaisons sulfoniques supérieures pourrait être en relation avec cette circonstance.

On remarquera d'autre part que, contrairement aux combinaisons sulfoniques, les dérivés sulfurés inférieurs subissent l'action directe du chlore : l'introduction du soufre dans la molécule hydrocarbonée n'apporte donc pas de modification bien sensible dans la faculté d'échanger des atomes d'hydrogène contre des atomes de chlore.

Nous avons porté nos investigations sur les dérivés sulfurés du propyle, de l'isobutyle et de l'amyle (sulphydrates, sulfures et bisulfures).

Le traitement par le chlore a été conduit de la même manière pour tous les dérivés sulfurés afin de permettre la comparaison. Nous pourrions donc nous borner à l'indiquer une fois pour toutes.

On a fait passer le chlore sec à la lumière diffuse, mais en présence d'un peu d'iode, dans les dérivés sulfurés convenablement

(1) RICHE, *Annales de Chimie et de Physique* (3), t. 43, p. 233.

(2) RICHE, *Annalen der Chemie*, t. 92, p. 358.

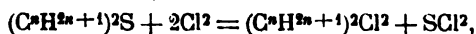
rectifiés. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et la température s'élève au point de provoquer l'ébullition des liquides.

Après la réaction, on pouvait constater chaque fois la présence du chlorure de soufre, par son odeur, à côté d'autres corps.

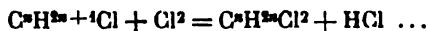
Le produit est versé dans une solution de sulfite de potassium pour détruire le chlorure de soufre et fixer l'iode. On lave à l'eau, puis on sépare les corps organiques du soufre *libre* qui les accompagne encore, à l'aide de l'éther. Enfin, les produits ont été séparés les uns des autres par distillation fractionnée. Lorsque celle-ci ne se faisait plus sans décomposition des produits, on achevait la distillation, soit dans le vide relatif, soit en s'aidant d'un jet de vapeur d'eau.

RÉSULTATS GÉNÉRAUX. — Dans aucun cas on n'a obtenu des produits chloro-sulfurés : le soufre a été complètement enlevé à l'état de chlorure, tandis que les chainons hydrocarbonés isolés éprouvaient une chloruration plus ou moins intense.

L'acte chimique paraît donc débiter par l'enlèvement du soufre suivant l'équation



et s'achever ensuite selon



Le départ du soufre qui était, pour les dérivés de l'éthyle, la conséquence du remplacement de l'hydrogène par le chlore, s'accomplit au contraire ici avant toute substitution. Au moins ne nous a-t-il pas été possible de constater la formation même de dérivés monochlorés.

RÉSULTATS SPÉCIAUX (Examen des dérivés chlorés). — *Propyle*. — On a obtenu deux produits, l'un liquide, bouillant de 145 à 150°, et un autre solide, cristallin, blanc, bouillant aux environs de 170°. L'analyse a démontré, pour le premier, la formule $C^3H^5Cl^3$; et, pour le second, la formule $C^3H^3Cl^5$ (1).

Pour nous fixer sur la structure du propane trichloré, nous avons chauffé ce corps, en tubes scellés, avec de l'oxyde d'argent et de l'eau. La réaction est complète après quelques heures; il se forme, à côté de chlorure d'argent, beaucoup de propionate d'argent.

Le dérivé trichloré a donc réagi à la manière du chloroforme,

(1) La distillation ayant commencé, chaque fois, aux environs de 130°, il est probable qu'il ne s'est formé que peu de propane bichlorés dont les points d'ébullition sont compris de 85° à 119°.

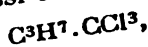
donner une grande stabilité qu'aux termes inférieurs doit être la su-
leur influence n'était pas assez puissante pour les molécules plus compliquées.

Cela étant, il devenait désirable, pour former par l'action du chlore
furés des radicaux alcooliques, d'examiner le cinquième isomère
sur un nombre suffisant de ces corps. Les seules mention-
nements permettant de faire une édition de sa « Chimie orga-
ces diverses séries.

L'action du chlore sur les pentachloré $C^3H^3Cl^5$ n'a pas pu être
les dérivés sulfurés du méthyle qui nous restait après les analyses,
jusqu'à aujourd'hui à l'égard de la pureté avec certitude.
on peut déjà noter un effet du chlore sur les dérivés sulfurés du
furés du méthyle for-
tion, depuis $(CH_2Cl)_2$ les produits qui ont pu être isolés et analysés. Ils
de l'éthyle donne
chlorure de calcium
soufre serait
groupe CCl_2
2 molécules :

Il e
sulfu
la n
por
s

Les dérivés chlorés ont été traités, comme le précédent, par
le premier a donné du butyrate d'argent avec formation d'un
le chlorure d'isobutylène. Ce corps a été préparé pour la pre-
mière fois par M. Economidès, qui a observé le point d'ébullition
108-109°. Résultat concordant.
Le deuxième dérivé a donné, en tubes scellés, du butyrate d'ar-
gent. Il représente donc aussi un homologue du chloroforme :



inconnu jusqu'aujourd'hui. Eu égard à la structure du chaînon
carboné de l'isobutyle, il s'agit de l'isopropyle-chloroforme.
Amyle. — Six corps différents ont pu être isolés ; ils répondent
respectivement aux formules :

1. C^4H^9Cl ,
2. $C^4H^8Cl_2$,
3. $C^4H^7Cl_3$.

4. $C^5H^{11}Cl$,
5. $C^5H^{10}Cl_2$,
6. $C^5H^9Cl_3$.

Toutefois le n° 1 n'a pas pu être séparé du n° 2 par distillation
fractionnaire ; nous avons fait usage d'un procédé que nous nous
permettrons de faire connaître, parce qu'il nous paraît de nature à

(1) Spargo et Wessington, loc. cit.

cas analogues à celui qui s'est présenté à
 chlorés a été chauffé à 150° dans les
 tion concentrée d'ammoniaque dans
 il s'était formé beaucoup de chlorure
 des tubes a été versé dans de l'acide
 les dérivés chlorés organiques, non attaqués,
 le liquide surnageant a fourni par évaporation
 une de laquelle l'alcool absolu a extrait un corps
 dans l'eau froide, donnant des cristaux nacrés. Ceux-
 nt à la formule :



Il résulte de là que l'ammoniaque n'a réagi sensiblement qu'avec
 le dérivé monochloré. On a pu continuer à fractionner sans grande
 difficulté les dérivés non attaqués débarrassés de $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl}$.

Revenons aux dérivés chlorés.

La constitution du n° 1 ($\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Cl}$) est évidente.

Le n° 2 a fourni facilement, à 125°, avec de l'oxyde de plomb et
 de l'eau, une aldéhyde reconnaissable par sa réaction avec l'oxyde
 d'argent ammoniacal. On peut donc écrire la formule :



Le n° 3 ($\text{C}^5\text{H}^9\text{Cl}^2$), chauffé à 110° pendant 5 heures, avec de
 l'oxyde d'argent et de l'eau, a fourni du valérienate d'argent. On
 a isolé l'acide valérianique au moyen de l'acide sulfurique.

Nous avons donc affaire encore à un homologue du chloroforme
 $\text{C}^4\text{H}^7 \cdot \text{CCl}^3$, l'*isobutylchloroforme* $(\text{CH}^3)^3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}^2 - \text{CCl}^3$ (1).

Ce dérivé prend naissance aussi par l'action du chlorure d'iode
 sur les combinaisons sulfoniques de l'amyle (2). Beilstein ne men-
 tionne qu'un seul pentane trichloré ($\text{C}^5\text{H}^9\text{Cl}^3$); on l'obtient par la
 réaction du chlore avec le chlorure d'amylène. Il diffère évidem-
 ment du nôtre; d'ailleurs il est solide, cristallin,

Le n° 4 ($\text{C}^5\text{H}^8\text{Cl}^4$) n'a pas été traité par l'oxyde d'argent.

Le n° 5 ($\text{C}^5\text{H}^7\text{Cl}^5$), recueilli de 235 à 240°, est le premier pentane
 pentachloré préparé à notre connaissance.

Il a été chauffé pendant sept heures, à 110°, avec de l'oxyde d'ar-

(1) Les tubes scellés étaient couverts, à l'intérieur, d'un faible miroir d'ar-
 gent; l'*isobutylchloroforme* contenait donc un peu de chlorure d'amylidène.
 Cette circonstance nous oblige à ne pas mentionner, comme point d'ébullition,
 la température d'environ 170° à laquelle le produit a été recueilli.

(2) Voir *Bulletins de l'Académie de Belgique* (3), t. 7, p. 22.

gent et de l'eau. Après l'ouverture des tubes il s'est dégagé une grande quantité d'anhydride carbonique que l'on a caractérisé en conduisant les gaz à travers une solution d'hydroxyde de baryum. D'autre part, il s'était formé du butyrate d'argent. On doit conclure de ces faits que le corps $C^5H^7Cl^5$ répond à la formule



et représente le *butylchloroforme bichloré*. Celui-ci, par l'action de l'oxyde d'argent, donne du butyrylformiate d'argent



qui se décompose comme tous les acides *acétoniques* et donne, outre CO^2 , en présence de l'eau et de Ag^2O , du butyrate d'argent.

Il devient probable, d'après ce qui précède, que le $C^5H^6Cl^4$ est intermédiaire entre $C^5H^9Cl^3$ et $C^5H^7Cl^5$, c'est-à-dire qu'il doit être représenté par la formule



De même, le n° 6, $C^5H^6Cl^6$, dont nous n'avons pu recueillir une quantité suffisante pour le soumettre à l'action de l'oxyde d'argent, a probablement la structure



Conclusions. — Il résulte de l'ensemble des faits décrits que les groupes hydrocarbonés C^3H^{2n+4} se comportent vis-à-vis du chlore autrement, s'ils se trouvent unis au soufre, que si, combinés à l'hydrogène, ils font partie d'hydrocarbures proprement dits. Ces derniers, on le sait, soumis à l'action du chlore, donnent des dérivés chlorés dans lesquels les atomes du métalloïde paraissent se répartir avec moins d'ordre, si l'on peut s'exprimer de la sorte. Ainsi, M. Berthelot a montré que le propane (C^3H^8), par exemple, donne, avec le chlore, de la trichlorhydrine



et d'autres produits, mais on n'a pas signalé la formation de l'éthylchloroforme



Lorsque, au contraire, les groupes C^3H^{2n+4} ont été combinés au soufre, pour former, soit des dérivés *sulfurés*, soit des dérivés sulfoniques, le chlore paraît se concentrer de préférence autour de l'atome de carbone primitivement uni au soufre et envahir successivement la molécule, de manière à ne gagner un autre atome de carbone que lorsque les affinités des premiers se trouvent saturés.

N° 143. — Sur la constitution du bisulfure d'éthyle chloré de Guthrie; par W. SPRING et A. LECRENIER.

Le travail précédent ayant démontré la tendance du chlore à se porter sur les atomes de carbone d'un radical hydrocarboné déjà unis au soufre, il était intéressant de chercher à connaître la structure chimique des dérivés chlorosulfurés qui se forment lors de l'action de l'éthylène, ou de ses homologues, sur le chlorure de soufre.

On se rappelle, en effet, que Guthrie a obtenu, il y a quelques années (1), par cette action, les corps $(C^2H^4Cl)^2S^2$ et $(C^2H^3Cl)^2S^2$. Si, à la vérité, la combinaison du chlorure de soufre et de l'éthylène s'exprime aujourd'hui le plus rationnellement de la manière suivante :



la possibilité d'un changement de *structure* pendant la réaction ne devait pas être exclue *a priori*.

La tendance du soufre et du chlore à se grouper autour du même atome de carbone d'un radical hydrocarboné, voire à se substituer, soulevait la question de savoir si l'on ne se trouverait pas ici en présence d'un de ces cas de changement de position des atomes dans la molécule, dont la chimie a déjà enregistré de nombreux exemples.

Pour résoudre le problème, nous avons oxydé, à l'aide de l'acide azotique, le produit $(C^2H^4Cl)^2S^2$ purifié, de la réaction de Guthrie.

L'acide formé, à la suite de cette oxydation, a été neutralisé par le carbonate de plomb. Le sel obtenu, cristallisé en longues aiguilles, a pour formule :



En effet, on a trouvé :

C	10.35	au lieu de	10.15
H	1.71		1.69
Cl	16.01		15.77
Pb	45.25		45.51
S et O	26.58 (diff.)		26.88
	100.00		100.00

Ce résultat acquis, on a chauffé le sel de plomb avec une solution d'ammoniaque dans l'eau, à 110°, pendant quatre heures. Le

(1) *Annalen der Chemie*, t. 119, p. 91 et t. 121, p. 108.

contenu des tubes scellés a été soumis à l'ébullition sur de l'hydroxyde de plomb pour éliminer l'ammoniaque et détruire le chlorure d'ammonium qui s'était formé. On a isolé ensuite, en soumettant le liquide filtré à la cristallisation, un produit réunissant tous les caractères de la *taurine*. Son point de fusion était compris entre 240 et 250°; il ne réagissait pas avec une solution concentrée d'hydroxyde de potassium, mais il donnait de l'ammoniaque et du sulfite de potassium par l'action de la potasse fondue.

Il résulte de là que l'acide obtenu par l'oxydation du corps $(\text{O}^2\text{H}^2\text{Cl})^2\text{S}^2$ était bien l'acide β -chloréthylsulfonique



qui fournit de la taurine $\text{CH}^2\text{AzH}^2-\text{CH}^2\text{SO}^3\text{H}$, comme on le sait, tandis que l'acide α -chloréthylsulfonique ($\text{CH}^2-\text{CHClSO}^3\text{H}$) conduit à l'isotaurine qui n'est pas à confondre avec son isomère.

La réaction de Guthrie se passe, par conséquent, de la façon dite *normale*, c'est-à-dire sans changement de position des atomes dans la molécule.

N° 144. — Simple observation au sujet d'un travail de M. W. Hallowell (1) intitulé « The Flow of Solids, etc. »; par M. W. SPRING.

J'ai démontré, on se le rappelle, par de nombreuses expériences, que les corps solides jouissaient, à des degrés divers, de la faculté de se souder à froid sous l'action d'une pression suffisamment énergique. En comprimant des corps de nature chimique différente, j'ai pu obtenir, à basse température, nombre de combinaisons de corps à l'état solide, combinaisons qui ne se produisent, généralement, qu'à l'aide d'une température plus ou moins élevée.

Ces recherches avaient été entreprises en vue de vérifier s'il est possible de retrouver, dans les corps à l'état solide, la trace des propriétés qui caractérisent surtout l'état liquide. J'ai été amené aussi, à la suite de mes expériences, à formuler en principe, dès 1880, que *la matière prend, sous pression, un état en relation avec le volume qu'elle est obligée d'occuper*; mais cette condensation n'est permanente que si la matière admet des états allotropiques différents (2). Depuis, des expériences nouvelles (3), en partie encore inédites, m'ont fait reconnaître l'importance du rôle

(1) Voir *the American Journal of Science*, t. 34, p. 277, n° 202, octobre 1887.

(2) Sur l'élasticité des corps solides (*Bulletin de l'Académie de Belgique*, t. 3, 1883).

(3) *Zeitschrift f. phy. Chemie*, t. 4, p. 227.

que joue un certain degré de température dans ces phénomènes, de telle sorte que, pour l'état solide comme pour l'état liquide, on observerait une température critique, au-dessus ou en dessous de laquelle les changements par simple pression ne seraient plus possibles.

La conséquence de tout ceci est, par exemple, que les corps *liquides* doivent passer, sous pression, à l'état solide, en tenant compte de la température critique, bien entendu, si leur volume spécifique est plus petit à l'état solide qu'à l'état liquide, et réciproquement.

Cette réciproque a été démontrée d'abord par Mouzon, puis récemment par moi-même, en collaboration avec mon ami J.-H. van't Hoff.

Je me proposais de vérifier aussi la proposition première, mais j'ai été devancé, à ma grande satisfaction, par M. Amagat (1), qui vient de produire la solidification de plusieurs liquides par l'action de la pression.

Voilà une vérification des résultats généraux de mes expériences qui m'a fait le plus grand plaisir; sa grande valeur n'échappera à personne.

Ceci posé, j'arrive à l'article de M. Hallock.

L'auteur m'attribue l'absurde pensée que les corps solides se *liquéfieraient* tous sous l'action de la pression. Il s'imagine même que j'ai tiré cette conclusion de mes expériences! Pour appuyer son dire, il altère des passages de mes travaux, en remplaçant partout le mot « soudure », dont je me suis servi, par le mot « fusion » ou même en dénaturant complètement le texte. Qu'on en juge :

M. Hallock me fait dire, par exemple (p. 281) : « Sulphur prismatic, 5,000 atm.; fusion to the octahedral form. »

Il ajoute de son cru : « And so on through a long and varied hist. » Or, j'ai dit, page 851 de mon mémoire de 1880 :

« Du soufre prismatique transparent, fraîchement préparé, a été soumis à une pression de 5,000 atmosphères à la température de 18°; il s'est *moulé* en un bloc opaque beaucoup plus dur que ceux qu'on obtient par fusion ! »...

Ab uno disce omnes; tout commentaire est superflu.

Après avoir ainsi préparé le terrain, il fait l'exposé d'expériences nouvelles qui lui ont démontré naturellement que les corps solides ne fondaient pas sous pression !

(1) *Comptes rendus*, t. 105, p. 165.

Enfin, il achève de démontrer mon absurdité en m'opposant les expériences d'Amagat, qui démontrent, ainsi que je viens de le rappeler, la solidification de certains liquides par la pression, ce qui exclut le contraire.

Il est bien clair qu'il n'y a pas lieu de discuter avec M. Hallock, puisque son travail, qui s'appuie sur une chimère, est, pour moi, nul et non avenu.

Mais je crois qu'il ne m'est pas permis de laisser passer son œuvre sans protestation, car il est de l'intérêt scientifique général de rappeler que si, à la vérité, les erreurs ne peuvent pas toujours être évitées, il n'en est pas même de l'inattention.

Je dois ajouter cependant, à la décharge de M. Hallock, que son travail a été entrepris et dirigé par M. J.-W. Powell, géologue de Washington. J'engage M. Hallock à choisir mieux, à l'avenir, ses conseillers.

N° 145. — Sur l'isodulcite; par MM. B. RAYMAN et I. KRUIS.

Dans un précédent mémoire, on a montré que le sucre nommé isodulcite se combine aisément avec la phénylhydrazine, et qu'il réagit avec les phénols aromatiques diatomiques de la même manière que les sucres de la série du glucose. Après l'excellent travail de M. Will (1), il était indiqué de s'assurer si le sucre de quercitron ne contient pas de glucose.

Pour atteindre ce but, nous avons chauffé les différentes fractions cristallisées de notre sucre et l'eau-mère non cristallisable (après y avoir déterminé le sucre quantitativement) avec le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de soude, en proportions connues, dans des éprouvettes larges, au bain-marie. Les précipités formés ont été purifiés et bouillis avec de l'acétone, dans laquelle ils sont bien solubles. Toutes ces fractions de la base phénylhydrazique fondaient à 171° C. Il n'y a donc pas de doute que notre sucre était exempt de glucose, la combinaison de glucose avec la phénylhydrazine n'étant que très difficilement soluble dans l'acétone, même à l'ébullition, et le point de fusion étant plus élevé.

L'isodulcite a montré quelques analogies avec l'arabinose, mais il n'est pas son éther méthylque, quoique ce fût vraisemblable. Nous avons chauffé, en tubes scellés, différentes fractions avec de l'acide iodhydrique fumant (1,96); mais il ne s'est pas formé de

(1) WILL, Sur les sucres d'hespéridine et de naringine (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1189).

traces d'iodure de méthyle, même en chauffant jusqu'à 120° pendant plusieurs heures. Il nous a semblé remarquable que l'acide iodhydrique a cessé de fumer aussitôt qu'il était mis en contact avec le sucre. Pendant cette réaction, il s'est formé des corps lumineux, et il est devenu absolument impossible d'isoler un produit cristallisable. Cela prouve qu'aucune fraction de ce sucre ne contenait de la méthylarabinose.

Combinaison de l'isodulcite avec l'aniline. — L'aniline se dissout très facilement dans une solution aqueuse concentrée de l'isodulcite; cette solution reste inaltérée pendant quelques jours, mais tout à coup commence la cristallisation, qui s'achève complètement en quelques instants.

Nous avons cherché, par tous les moyens, à purifier cette masse cristallisée, sans y réussir; on obtient de meilleurs résultats avec une solution alcoolique. La masse cristallisée fut lavée avec de l'éther et séchée dans le vide. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

0^{sr}, 2026 = 0^{sr}, 4489 CO₂ (0^{sr}, 1224 C) et 0^{sr}, 1453 H₂O (0^{sr}, 0161 H);

0^{sr}, 2049 = 11^{cc}, 4 Az (d'après la méthode de M. Ludwig).

sous la pression de 771 millimètres; température, 19° C.

	Trouvé.		Théorie pour C ⁶ H ⁵ AzC ⁶ H ¹² O ⁴ .
C.....	60.02 %	"	60.25 %
H.....	7.9	"	7.12
Az.....	"	6.2 %	5.85
O.....	"	"	26.78

Le corps fond à 118° C. et répond à la formule C⁶H⁵AzC⁶H¹²O⁴. Des combinaisons très analogues se sont formées avec la toluidine et même avec la métanitriline. Toutes ces combinaisons sont très amères.

D'après ces réactions, on peut supposer dans la constitution de ce sucre le groupe carbonyle (CO). Pour reconnaître la qualité de ce groupe carbonyle (aldéhydrique ou acétonique?), nous avons traité les solutions concentrées de l'isodulcite par l'acide cyanhydrique; mais nous n'avons pas réussi jusqu'ici à obtenir un nitrile d'acide correspondant.

L'isodulcite, réduisant la liqueur de Fehling, est transformé, par une hydrogénation prolongée (pour 100 grammes de sucre après cinq à six semaines), en un sucre qui ne réduit plus la liqueur cupropotassique, et que nous n'avons pas réussi à obtenir sous forme cristalline même après trois mois.

Tout cela prouve une grande analogie de l'isodulcite avec les sucres de la série glucosique. Parce que le nom d'isodulcite rappelle un alcool hexatomique, et parce que ce sucre a, dans sa constitution, un groupe carbonyle, nous proposons, au lieu d'isodulcite pour le sucre anhydre $C^6H^{12}O^5$, le nom de *rhamnose*, qui rappelle en même temps la découverte d'un sucre identique trouvé par M. Liebermann dans le rhamnus.

Il était indispensable de déterminer les constantes physiques du sucre $C^6H^{12}O^5$. Le sucre le plus pur a été deux fois analysé, et les deux analyses ont donné 11,82 0/0 d'eau moléculaire constituante et hygroscopique, et 87,18 0/0 de la rhamnose ($C^6H^{12}O^5$) ; nous avons cherché le pouvoir réducteur pour la liqueur cupropotassique.

D'après la méthode de M. Allilil, nous avons trouvé :

150 ^{mgr}	$C^6H^{14}O^6 = 130,8$	$C^6H^{12}O^5$ réponde à 238,8 Cu
99,9	= 87,1	160,0
75	= 65,4	117,4
49,95	= 43,55	77,7

Le pouvoir rotatoire a été déterminé à 20° C. avec un grand appareil à pénombre de M. Lippich. La dépendance du pouvoir rotatoire de la concentration de la solution aqueuse :

	$C^6H^{12}O^5$.	Eau.	Densité d_4^{20} .	α .	$[\alpha]_D$.
N° I.....	gr 30,853	gr 79,408	gr 1,1002	° +5,76	° +6,36
N° II.....	23,2188	84,6792	1,0763	+4,37	+9,43
N° III.....	15,1722.	90,0518	1,0507	+2,83	+9,34

Entre les limites de 15-30 grammes par 100 centimètres cubes de lution aqueuse, le pouvoir rotatoire paraît être constant $[\alpha]_D = +9,3$.

Le sucre solide était toujours pesé directement. Nous avons voulu contrôler une fois nos données, et ayant une solution plus concentrée, nous l'avons diluée avec une quantité déterminée d'eau distillée ; ces solutions fraîches, examinées immédiatement, ont donné des résultats surprenants :

	$C^6H^{12}O^5$.	Eau.	Densité d_4^{20} .	α .	$[\alpha]_D$.
N° IV.....	gr 15,425	gr 89,631	gr 1,0485	° +4,01	° +13,02
N° V.....	28,008	84,2408	1,0702	+5,80	+12,31

Après douze heures, la rotation spécifique devient normale :

N° IVa..... $\alpha = 2^{\circ},84$ $[\alpha]_D = +9^{\circ},37$

N° Va..... $\alpha = 4^{\circ},40$ $[\alpha]_D = +9^{\circ},4$

Cet effet n'est pas celui de la birotation, mais il est fondé sur la nature curieuse de la solution.

Pour atteindre les valeurs correspondant le plus exactement à la molécule $C^6H^{12}O^8$, nous avons employé des solutions dans l'alcool absolu, parce que nous avons supposé que l'alcool priverait la molécule du sucre de son eau, qui adhère au carbonyle, et que l'action de la lumière serait ainsi directement mesurée pour les molécules $C^6H^{12}O^8$. Pour débarrasser le sucre de cette eau (cristalline), nous avons chauffé le sucre jusqu'à 80-100°, même sous la pression diminuée ; mais la substance jaunit, indiquant une décomposition partielle.

Suit une table des solutions alcooliques :

	$C^6H^{12}O^8$	L'eau.	L'alcool-a.	d_{40}^{20}	Coeff. $\frac{\alpha}{r}$	α	$[\alpha]_D$
	gr	gr	gr	gr	gr	b	o
N° VI.....	18,5539	82,3688	4,6231	1,0534	0,25	+3,38	+ 8,96
N° VII.....	17,4509	77,5872	9,4968	1,0132	0,54	+2,85	+ 8,18
N° VIII.....	18,0268	58,8513	25,0274	1,0170	1,38	+1,49	+ 4,14
N° IX.....	18,5718	45,7988	35,8664	0,9980	1,90	+1,22	+ 3,28
N° X.....	11,937	52,9905	32,9274	0,9767	2,75	+0,56	+ 2,35
N° XI.....	4,747	11,0912	21,6278	0,9482	4,55	+0,16	+ 0,84
N° XII.....	4,4480	2,2683	35,8548	0,8508	8,05	-1,64	- 9,23
N° XIII.....	4,0817	2,1008	51,8987	0,8292	12,7	-1,17	-10,04
N° XIV.....	3,9882	2,0509	75,7394	0,8139	19	-0,85	-10,69

De cette table il suit que l'angle spécifique de la rotation diminue à mesure que la relation entre l'alcool et l'eau accroit. Entre les numéros XI et XII est la valeur zéro. Quand cette relation devient encore plus élevée, la valeur de la rotation devient négative.

Nous avons fait une grande série d'essais. Ces résultats curieux, nous les expliquons comme suit :

Le sucre aqueux contient un groupe atomique $C(OH)^2$, lequel paraît symétrique. Le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses de notre sucre est probablement dû à un groupe atomique, asymétrique, qui se trouve dans la molécule en outre du carbonyle ; le groupe carbonyle symétrique $C(OH)^2$ n'empêche pas la rotation positive.

L'alcool absolu vient priver la molécule sucrée de son eau, mais il forme, au lieu du groupe symétrique $C(OH)_2$, un groupe asymétrique $C \begin{smallmatrix} \nearrow OC^2H^5 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, lequel peut empêcher la rotation originale en faisant dévier la lumière polarisée à gauche. L'eau dissocie et empêche la formation du groupe $C \begin{smallmatrix} \nearrow OC^2H^5 \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$, d'où il résulte que les valeurs de la rotation spécifique sont variables.

Nous appuyons cette hypothèse avec les observations suivantes:

Quand on dissout le sucre $C^6H^{12}O^5 \cdot H^2O$ dans l'alcool absolu, il cristallise toujours sous les formes décrites par M. le professeur Ch. Urba, jusqu'à un certain moment, celui où le milieu ne contient plus d'eau; alors la masse reste sirupeuse. Ce sirop vient de nouveau déposer des cristaux $C^6H^{14}O^6$ (*Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 669), quand l'eau hygroscopique de l'air est attirée par cette masse. On n'obtient pas alors des cristaux $C^6H^{12}O^5$.

Nous avons une fois essayé de chasser l'eau par l'alcool absolu bouillant, sous une pression diminuée; mais, au lieu de perdre en poids, le sucre a gagné, d'où il résulte qu'il s'est formé une combinaison.

Nous signalons ce fait comme simple indication préliminaire, parce qu'il nous reste à étendre ces épreuves aux solutions méthylalcooliques, car la rhamnose se dissout dans cet alcool en proportions meilleures que dans l'alcool éthylique.

Il faudrait étudier aussi dans ce sens diverses solutions alcooliques des acides tartrique, dextrogyre et lévogyre.

Laboratoire de l'École polytechnique supérieure (Prague).

N° 146. — Sur un nouveau mode de formation des safranines substituées; par MM. Ph. BARBIER et Léo VIGNON.

On a constaté il y a quelques années que les dérivés nitrosés des monamines tertiaires aromatiques, en réagissant sur les monamines primaires de la même série, donnaient naissance à des matières colorantes.

La nature de ces matières colorantes n'ayant pas été déterminée, nous avons entrepris l'étude de cette réaction.

Tout d'abord nous nous sommes attachés à rechercher les conditions les plus favorables à la production des matières colorantes dont nous cherchions à fixer la constitution et le mode de formation.

(1) Nous avons déterminé toutes les fractions de cristaux par voie analytique, et nous avons constaté que les cristaux répondaient toujours à la formule $C^6H^{14}O^6$.

Nous avons expérimenté l'action du chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline sur l'aniline et sur l'orthotoluidine.

Ces corps peuvent entrer en réaction au sein de divers dissolvants. Après avoir mis en œuvre, successivement, l'eau, un excès de monamine, l'acide acétique cristallisable, nous avons constaté que, dans ces milieux, la réaction, nulle à la température ordinaire, devenait, vers 80°, extrêmement vive, tumultueuse, et qu'il était presque impossible de la régler.

Tout autres sont les résultats si l'on opère dans l'alcool éthylique à 92°. Les corps réagissent au point d'ébullition de ce dissolvant.

En employant un appareil à reflux, la masse réagissante se maintient d'elle-même à une température oscillant entre 78° et 80°.

Si l'on chauffe au bain-marie, dans les conditions que nous venons de préciser, du chlorhydrate de paranitrosodiméthylaniline

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{Az}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{AzO} \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$ (1 mol.) et de l'aniline (1 mol.) dissous dans

huit fois leur poids d'alcool éthylique à 92°, on constate vers 78°, une réaction très nette. Quand on opère sur des quantités de matière assez considérables (200 grammes de nitrosodiméthylaniline), la chaleur dégagée par la réaction suffit à maintenir l'alcool en ébullition pendant quinze ou vingt minutes. En continuant à chauffer, la liqueur, jaune au début, brunit, puis prend une vive couleur rouge violacée : au bout de deux ou trois heures la réaction est terminée.

Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer une substance solide qu'on sépare par filtration. Après des lavages à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et des cristallisations répétées dans le toluène bouillant, le corps est complètement pur. Il se présente sous forme de paillettes cristallines brillantes de couleur brune.

Presque insoluble dans l'eau, il se dissout avec une couleur rouge foncée dans les acides concentrés. Les acides étendus le dissolvent en petite proportion.

Il fond imparfaitement en un liquide visqueux à 218-220°, sans émettre de vapeurs.

Soumis à l'analyse élémentaire, 0gr,1970 de matière ont donné 0gr,5173 d'acide carbonique et 0gr,135 d'eau, soit :

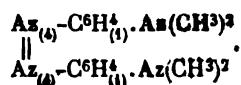
C.....	71.6 %
H.....	7.61

La formule $C^{16}H^{20}Az^4$ exige :

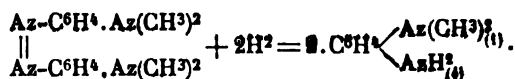
C.....	71.6 %
H.....	7.4

Réduit par le zinc et l'acide sulfurique étendu, dans des conditions convenables, ce corps fournit presque quantitativement de la diméthylparaphénylènediamine.

Ce dédoublement, joint à nos résultats analytiques et aux caractères que nous venons d'énumérer, nous autorisent à envisager ce corps comme du tétraméthylidiamidoazobenzol.



Capable de donner, par hydrogénation, suivant la propriété connue des dérivés amidazoïques, deux molécules de paradiamine :



La solution alcoolique séparée par filtration du tétraméthylidiamidoazobenzol possède une belle couleur rouge violacée ; évaporée au bain-marie, elle abandonne un résidu visqueux fortement coloré que nous avons épuisé par des lavages à l'eau bouillante. La majeure partie du résidu est entré en solution en fournissant une liqueur d'un rouge violacé intense. Additionnée d'une dissolution de carbonate de sodium, cette liqueur abandonne un précipité qui a été séparé par le filtre. La nouvelle solution, précipitée par le chlorure de sodium, filtrée, permet de recueillir une matière colorante possédant tous les caractères qualitatifs de la diméthylphénosafranine. Nous avons achevé la purification de cette substance par des redissolutions, des traitements au carbonate de sodium, et des précipitations successives. Finalement, nous avons recueilli une matière colorante, parfaitement cristallisée, identique à la diméthylphénosafranine obtenue par l'oxydation de la diméthylparaphénylènediamine et de l'aniline.

Nous avons préparé le chloroplatinate de ce corps, et dosé le platine dans le composé obtenu.

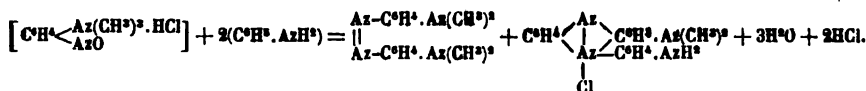
0gr,312 de matière ont donné 0gr,060 de platine, soit 10,20 0/0. La théorie exige 18,94 0/0 pour la diméthylphénosafranine.

En résumé, nous avons obtenu, par la réaction du chlorhydrate de parantrosodiméthylaniline sur l'aniline en solution alcoolique, du tétraméthylidiamidoazobenzol et de la diméthylphénosafranine.

Si l'on se reporte à nos recherches sur la constitution de la phénosafranine (1), on peut représenter la formation de ces deux

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 48, p. 338.

corps par l'équation suivante :



L'orthotoluidine fournit les mêmes résultats que l'aniline : on obtient les homologues des corps que nous venons de déterminer.

Dans une prochaine communication, nous ferons connaître un nouveau mode de formation des safranines, par l'action des dérivés amidoazoïques sur les carbures monobenziniques mononitrés, en présence des réducteurs.

Faculté des sciences de Lyon, 12 octobre 1887.

N° 147. — Les acides volatils du suint; par M. A. BUISINE.

J'ai montré (1) que les eaux de désuintage des laines, qui contiennent en dissolution tous les principes de la sécrétion sudorique du mouton, renferment, à l'état de sels de potassium, une quantité importante d'acides volatils. Cependant ces acides ne préexistent pas dans la sueur; ils prennent naissance aux dépens de principes plus complexes de cette sécrétion sous l'influence des microbes qui végètent dans le liquide. Ces eaux n'atteignent leur teneur maxima en acides volatils qu'après huit à dix jours de fermentation.

Pour séparer ces acides, l'eau fermentée est ramenée à sec et le résidu épuisé à l'alcool; les sels alcalins des acides gras volatils étant tous solubles dans l'alcool, on se débarrasse ainsi de la majeure partie des autres produits. Le résidu de la solution alcoolique est repris par l'eau, et la liqueur, acidulée par un excès d'acide phosphorique, est ensuite distillée dans un courant de vapeur d'eau (2).

Le liquide condensé renferme tous les acides volatils, sauf une petite quantité d'acide acétique qu'il est, comme on le sait, très difficile d'enlever complètement par ce procédé. Par un titrage au moyen d'une liqueur alcaline, on détermine la quantité de ces acides contenus dans l'eau.

J'ai cherché à séparer les divers acides ainsi obtenus des eaux de suint. On sait que c'est là une opération très délicate, surtout

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 46, p. 497.

(2) Lorsqu'on veut seulement préparer une certaine quantité de ces acides, il suffit de distiller l'eau de suint acidulée par une proportion convenable d'acide sulfurique.

quand le mélange renferme un certain nombre d'acides, comme c'est ici le cas. On ne connaît guère pour cela que deux procédés, celui de Liebig et celui de M. Duclaux.

Les acides volatils contenus dans le suint sont très nombreux. Déjà Vauquelin avait constaté la présence de l'acide acétique, M. Chevreul celle de l'acide valérianique et de certains autres acides qu'il ne put déterminer; en outre, Ulbricht et Reich disent y avoir trouvé de l'acide formique. En réalité, comme nous allons le montrer, on trouve dans le suint tous les acides gras volatils, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caprique et de plus de l'acide benzoïque et du phénol qui sont également entraînés par la vapeur d'eau. Sur un mélange aussi complexe, il ne fallait pas songer à appliquer le procédé de séparation de Liebig. Quant à celui de M. Duclaux, son application présente dans ce cas quelques difficultés, surtout à cause de la présence d'acides étrangers à la série grasse, l'acide benzoïque et le phénol, dont le mode de distillation avec la vapeur d'eau n'a pas été déterminé.

J'ai alors été amené à essayer la séparation de ces acides par rectification du mélange de leurs éthers éthyliques. Comme ce procédé m'a parfaitement réussi, et comme je ne l'ai trouvé indiqué nulle part, je crois devoir entrer dans quelques détails sur la manière d'opérer.

La solution aqueuse des acides volatils est saturée par du carbonate de soude. Le sel de sodium bien desséché est traité par un mélange, en quantité convenable d'alcool et d'acide sulfurique, et on distille. Les éthers bruts, ainsi obtenus, sont lavés avec une eau légèrement alcaline, séchés sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifiés au tube à boules.

On sépare ainsi par une série de rectifications des produits distillant à une température fixe et constante.

D'abord, il passe de 37° à 40° une petite quantité d'un liquide très volatil qui est de l'éther ordinaire. C'est un produit secondaire formé dans l'éthérification par l'action de la chaleur sur l'acide sulfovinique employé en excès.

A 54°, on sépare une petite quantité d'éther formique.

De 75° à 77°, on obtient l'éther acétique; il forme la majeure partie du mélange.

Entre 96° et 99°, c'est l'éther propionique; sa séparation complète d'avec l'éther acétique est assez laborieuse; il faut rectifier à plusieurs reprises en chauffant très lentement les portions intermédiaires entre 75° et 95°.

On sépare ensuite sans trop de difficultés, à 124°, l'éther butyrique ; à 135°, l'éther valérianique ; à 166°, l'éther caproïque.

Enfin, à 210°, il passe un liquide qui se distingue très facilement des précédents : c'est l'éther benzoïque ; il est huileux, insoluble dans l'eau, plus lourd que l'eau, et fournit, par saponification, de l'acide benzoïque facile à caractériser.

En résumé, on obtient ainsi une série d'éthers qu'on peut avoir dans un grand état de pureté et qui caractérisent chacun des acides contenus dans le mélange. En outre, si on saponifie ces éthers par l'eau de baryte à l'ébullition, on obtient les sels de baryum correspondants. La teneur en baryum de ces divers sels vient confirmer l'indication fournie par le point d'ébullition de l'éther sur la nature de l'acide.

Cette méthode appliquée avec soin peut être quantitative. C'est de cette façon que j'ai établi la composition du mélange des acides volatils du suint. Ils se répartissent ainsi :

Acide formique.....	traces
Acide acétique.....	60
Acide propionique.....	25
Acide butyrique.....	5
Acide valérianique.....	4
Acide caproïque.....	3
Acide caprylique.....	traces
Acide benzoïque.....	3
Phénol.....	traces
	100

On peut constater directement la présence de l'acide formique dans le liquide distillé renfermant tous les acides volatils par son action réductrice sur quelques solutions métalliques, les sels d'argent et de mercure. Cependant la séparation de cet acide sous forme d'éther éthylique est préférable pour bien établir sa présence.

Quant à l'acide caprylique, très peu soluble dans l'eau, il se réunit sous forme de gouttelettes huileuses à la surface du liquide condensé. On peut, du reste, le séparer facilement à l'état de sel de baryum qui est très peu soluble dans l'eau.

Pour rechercher et séparer le phénol (1), il suffit d'ajouter au

(1) Le phénol n'est pas un produit immédiat de la sécrétion sudorifique. Il résulte très probablement de la décomposition du phénolsulfonate de potassium $C_{12}H_7O_2SO_3OK$ qui donne du phénol par l'action des acides ; quant à l'acide benzoïque, il provient du dédoublement de l'acide hippurique.

liquide brut distillé un petit excès d'eau de brome ; la solution devient laiteuse, puis s'éclaircit peu à peu en laissant déposer un précipité blanc qui est recueilli. C'est du tribromophénol qu'on caractérise par sa teneur en brome. Après avoir séparé le tribromophénol, on chasse le petit excès de brome en portant la liqueur à une douce chaleur, puis on éthérifie les acides comme il vient d'être dit.

Connaissant par les déterminations précédentes la proportion suivant laquelle les divers acides volatils sont contenus dans le mélange, j'ai appliqué la méthode indiquée par Liebig pour séparer l'acide acétique de tous les autres. Pour cela, la solution aqueuse des acides volatils est traitée par du carbonate de chaux en quantité calculée de façon à saturer 50 0/0 de l'acidité de la liqueur. On a vu que la solution renferme 60 0/0 d'acide acétique. On distille. Les acides non saturés passent avec l'eau et il reste comme résidu de l'acétate de chaux pur, ce que j'ai vérifié par l'analyse de ce sel et par le point d'ébullition de l'éther éthylique qu'il fournit.

L'acétate de chaux ainsi obtenu pourrait être utilisé dans l'industrie pour la préparation de l'acide acétique, et c'est là une source de cet acide qui mérite d'être prise en considération (1).

Quant au liquide distillé, qui renferme surtout les acides propionique, butyrique, valériannique, caproïque, il pourrait être traité avantageusement pour en séparer ces divers acides à l'état de pureté pour l'usage des laboratoires, par le procédé que je viens de décrire. C'est là, notamment, une des sources les plus importantes d'acide propionique ; le traitement d'un mètre cube d'eau de suint en fournirait au minimum 5 à 6 kilogrammes.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la diamide (hydrazine) ; TH. CURTIUS (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1632). — Lorsqu'on traite par la potasse concentrée

(1) Si on calcule sur les quantités de laine brute traitées annuellement dans les peignages du nord de la France, cette source représente environ un million de kilogrammes d'acide acétique pur.

et chaude l'éther diazo-acétique, on obtient de grands prismes jaunes constituant le sel de potassium d'un nouvel acide diazoïque de la série grasse, qui appartient au groupe des composés désignés par l'auteur (*Bull.*, t. 45, p. 901) sous le nom de dérivés pseudo-diazoïques, et qui possède, comme les autres corps de ce groupe, la propriété de ne pas se décomposer avec dégagement d'azote lorsqu'on le traite par les acides minéraux.

Lorsqu'on traite l'acide précédent par l'acide sulfurique très dilué, la solution, d'abord jaune, se décolore et laisse bientôt déposer de grandes lamelles incolores clinorhombiques, qui ne sont autres que le *sulfate d'hydrazine* $Az^2H^4 \cdot SO^4H^2$. Ce sel est insoluble dans l'alcool ; une température de 250° ne l'altère pas ; chauffé à feu nu, il fond et se décompose avec explosion et mise en liberté de soufre.

Le *chlorhydrate d'hydrazine*, $Az^2H^4(HCl)^2$, se présente en grands cristaux réguliers, très solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool bouillant. Il fond en se décomposant vers 200° . Additionné d'une solution concentrée de chlorure de platine, il se déduit avec dégagement de gaz, sans former de sel double.

La *diamide* $H^2Az - AzH^2$ est un gaz très stable, doué d'une odeur particulière qui ne rappelle que de très loin celle de l'ammoniaque, et qui irrite vivement les voies respiratoires. Cette base est extrêmement soluble dans l'eau ; elle bleuit énergiquement le papier de tournesol et donne au contact de l'acide chlorhydrique gazeux des vapeurs blanches.

Si l'on soumet à la distillation une solution aqueuse d'hydrazine, l'eau passe d'abord en entraînant seulement des traces de la base : ce n'est qu'à la fin de la distillation que la majeure partie de l'hydrazine est entraînée à son tour.

L'hydrazine jouit de propriétés éminemment réductrices : elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal, la liqueur de Fehling et le sulfate de cuivre : elle donne à chaud, avec la liqueur de Fehling, un miroir de cuivre métallique.

Elle précipite l'alumine de ses sels et donne, avec le chlorure mercurique, un précipité blanc. Elle fournit avec les aldéhydes et les acétones aromatiques des combinaisons cristallisées et peu solubles.

Enfin, les solutions des sels d'hydrazine se décomposent avec dégagement gazeux lorsqu'on les traite par les nitrites. AD. F.

Sur l'action mutuelle des acides azoteux et sulfureux ; F. RASCHIG (*D. ch. G.*, t. 20, p. 584). — On sait

que M. Fremy découvrit, en 1845, toute une série de sels, dits *sulfazotés*, en faisant réagir l'acide sulfureux sur une solution d'azotite de potassium (*Ann. ch. phys.* (3), t. 15, p. 408); il en fit connaître la composition centésimale sans faire d'hypothèse sur leur constitution. Après lui, M. Claus, avec la collaboration partielle de M. Koch (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 159 et 160. — *Zeits. f. Ch.* (2), t. 4, p. 684) reprit le travail, assigna aux composés formés des formules de constitution, les envisageant comme des dérivés sulfonés de l'hydrure d'ammonium hypothétique AzH^3 , pour la plupart des termes de la série; pour un terme, de l'hydroxylamine; pour quelques autres, de la molécule hypothétique de l'ammonium $H^4Az - AzH^4$.

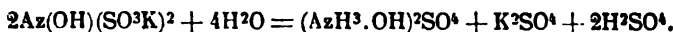
Un savant suédois, M. Berglund, à son tour, travaillant sur le même sujet et ayant refait les analyses, parvint à exprimer la composition des sels sulfazotés par des formules de constitution analogues, mais plus simples et dans lesquelles l'azote jouait le rôle habituel d'élément triatomique (*Lunds Univ. Arskr.*, t. 13 et 14. — *D. ch. G.*, t. 9, p. 252 et 1896). M. Raschig s'est proposé de développer ici et de mettre en lumière ce travail assez peu connu.

M. Berglund, en faisant réagir l'ammoniaque sèche sur l'anhydride ou le chlorure sulfuriques, obtint un *imidosulfonate d'ammonium* $AzH(SO^3AzH^4)^2$, que la potasse transforme en sel potassique correspondant $AzH(SO^3K)^2$. Or, ce dernier a pu être identifié avec le *sulfamidate* de potassium de M. Fremy, que M. Claus appela *disulfammoniate*, en lui attribuant H^2 en plus. De même le *trisulfammoniate* de M. Claus $AzH^2(SO^3K)^3 + 2H^4O$ est en réalité le *nitrilosulfonate* $Az(SO^3K)^3 + 2H^2O$. Quant au *tétrasulfammoniate* auquel on attribuait la formule $AzH(SO^3K)^4 + 3H^2O$, il doit être rayé de la nomenclature, ce n'est qu'un simple mélange formé surtout par le sel précèdent. Par les acides, l'imidosulfonate ne se dédouble pas en acide sulfurique et ammoniacque, mais il donne un produit intermédiaire stable, l'*amidosulfonate* ou *sulfamate* de potassium $AzH^2(SO^3K)$; le sel ammoniacal correspondant est connu depuis longtemps. Nous avons donc la série suivante :

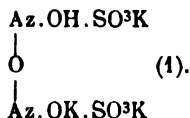
Nitrilosulfonate de potassium.....	$Az(SO^3K)^3$
Imidosulfonate de potassium.....	$AzH(SO^3K)^2$
Amidosulfonate ou sulfamate de potassium .	$AzH^2(SO^3K)$
Ammoniaque.....	AzH^3

M. Claus a décrit le *disulfhydroxyazotate de potassium* dont il écrit la formule $\overset{H}{\underset{O}{\text{N}}} \text{Az} = (SO^3K)^2$; en réalité, ce sel est tout sim-

plement celui du dérivé disulfoné de l'hydroxylamine, c'est de l'*hydroxylamine-disulfonate de potassium* $Az\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} OH \\ (SO^3K)^2 \end{smallmatrix}$. Ce sel, traité par les acides, donne l'acide *sulfazidique* de M. Fremy, ou *hydroxylamine-sulfonique* $Az\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (OH)^2 \\ SO^3H \end{smallmatrix}$. Ce dernier, chauffé avec un alcali ou même avec de l'eau pure, donne du sulfate d'hydroxylamine et du sulfate de potassium. Un procédé avantageux de préparation du sulfate d'hydroxylamine, consiste à chauffer longtemps avec l'eau l'hydroxylaminedisulfonate de potassium :



Les sels sulfazotés renferment aussi des dérivés sulfonés de la *dihydroxylamine* hypothétique $AzH(OH)^2$; tel est le *sulfazite de potassium* $Az.OH.OK.SO^3K$; tel est encore le *sulfazate anhydride* formé aux dépens d'une molécule du précédent et d'une molécule du sel non encore connu $Az(OH)^2SO^3K$, avec élimination de H^2O , soit



Ces deux sels, traités par les acides, donnent du protoxyde d'azote, sans doute en passant par l'acide hypoazoteux. On a d'ailleurs



L'auteur présente ensuite le tableau suivant :

$Az(SO^3K)^3$ Nitrilosulfonate de potassium.				
$AzH(SO^3K)^2$ Imidosulfonate de potassium.	$AzOH(SO^3K)^2$ Hydroxylaminedisulfo- nate de potassium.			
$AzH^2(SO^3K)$ Amidosulfonate de potassium.	$AzHOH(SO^3K)$ Hydroxylaminesulfo- nate de potassium.	$Az(OH)^2(SO^3K)$ Dihydroxylaminesulfo- nate de potassium.		
AzH^3 Ammoniaque.	$AzH^2.OH$ Hydroxylamine.	$AzH(OH)^2$ Dihydroxylamine (hypothét.).	$Az(OH)^3$ Trihydroxylamine ou acide ortho-azoteux (hypothét.).	

(1) Les formules indiquées ici pour ces deux sels sont assez différentes de celles données par M. Fremy, soit respectivement K^2HAzSO^4 et $K^2HAz^2S^2O^6$, au lieu de $K^2H^2Az^2S^2O^{16}$ et $K^2H^2Az^2S^2O^{17}$.
(N. de la R.)

Il y a lieu de remarquer dans ce tableau le rôle des rangées diagonales qui correspondent aux échanges du groupe OH contre le groupe SO^3K ; en fait, l'auteur ayant saturé d'acide sulfureux une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, a obtenu un bon rendement d'acide amidosulfonique ou sulfamique, bien cristallisé.

Il existe aussi, parmi les composés organiques, des substances qui sont de véritables corps sulfazotés ; par exemple l'acide *phénylhydrazine-sulfonique* $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{HAz} - \text{AzH} \cdot \text{SO}^3\text{H}$ de M. E. Fischer. D'au-

tres corps, tels que l'acide *amido-oxyphénylsulfonique* $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{matrix} \text{SO}^3\text{H} \\ \diagup \\ \text{AzH}^2 \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$

(et son dérivé chloré) pourraient bien être construits tout autrement :

$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{matrix} \text{AzH}(\text{SO}^3\text{H}) \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ (V. SCHMITT et BENNEWITZ, *J. prakt. Ch.*, t. 8,

p. 1, et KOLREPP, *Lieb. Ann., Ch.* t. 334, p. 21). En effet, ce dernier acide, traité par les alcalis, donne aisément un sulfate et de l'amidophénol.

L'auteur complétera les considérations qui précèdent dans un autre mémoire, il étudiera aussi la réaction des acides sulfureux et azoteux dans un milieu acide, par exemple dans les chambres de plomb.

L. B.

Altération du charbon de cornue lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décomposition des acides ; H. DEBRAY et PECHARD (*C. R.*, 1887, t. 105, p. 27). — On savait depuis longtemps que les électrodes en charbon de cornue, plongées dans les solutions acides, se désagrègent peu à peu. Les recherches actuelles prouvent que cette attaque provient d'une réaction chimique produite sous l'influence de l'électricité et non d'une action mécanique.

En effet, le produit pulvérulent qui se détache des électrodes contient de l'oxygène, de l'eau, et, suivant le cas, de l'azote. D'ailleurs, le volume de l'oxygène dégagé est loin d'être la moitié du volume de l'hydrogène. Avec l'acide chlorhydrique, le gaz dégagé renferme du chlore, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Avec l'acide sulfurique il se dégage seulement de l'oxygène et de l'acide carbonique. Enfin l'acide nitrique donne lieu à un abondant dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide carbonique.

Dans tous les cas, la poudre noire déflagre au-dessous du rouge ; il se dégage alors de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau et de l'azote, si le liquide en renfermait.

On peut, par l'analyse de ce gaz, constater que le charbon peut fixer jusqu'à 10 0/0 d'oxygène et 8 0/0 d'eau. P. A.

Sur un hydrate de soude; C. GÖTTIG (*D. ch. G.*, 20, p. 543). — Quand on chauffe très doucement une solution saturée de soude caustique dans l'alcool fort, on voit se déposer peu à peu de très fins cristaux, se redissolvant à froid, et pour ainsi dire impossibles à isoler. Si l'on chauffe plus fort, vers 80°, on voit le liquide redevenir limpide, et, à mesure que l'alcool s'évapore, il se sépare des cristaux plus compacts que les précédents; on a pu les isoler par l'essorage rapide à la trompe et entre des feuilles de papier. Ils ne sont pas très hygroscopiques, mais, en revanche, très avides d'acide carbonique. Les analyses ont conduit à la formule $\text{NaHO} + 2\text{H}^2\text{O}$, qui est celle d'un hydrate non encore signalé à la connaissance de l'auteur (1). La substance chauffée à 220° a perdu presque toute son eau de cristallisation. Projetés à la surface de l'eau, les cristaux tournoient rapidement pendant quelques instants, à la façon du sodium, puis se dissolvent. L. B.

Sur quelques phosphates doubles de thorium et de sodium ou de zirconium et de sodium; L. TROOST et L. OUVRARD (*C. R.*, 1887, t. 105, p. 30). — MÉTAPHOSPHATE DE SODIUM. — 1° *Thorium*. — On dissout à refus dans du métaphosphate de sodium en fusion au rouge, de la thoriane, ou du phosphate de thorium amorphe, ou du chlorure de thorium anhydre. Après refroidissement très lent et lavage, on obtient des prismes allongés, du système triclinique, présentant la composition $3\text{Ph}^2\text{O}^5, 4\text{ThO}^2, \text{Na}^2\text{O}$. ($\text{Th} = 232,4$) (2).

$D = 5,62$. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau régale.

2° *Zirconium*. — On opère comme précédemment. Les cristaux, insolubles dans l'eau régale, ont pour composition



PYROPHOSPHATE DE SODIUM. — 1° *Thorium*. — La préparation se fait de la même façon en prenant le pyrophosphate de sodium. On obtient des cristaux microscopiques. Si on ajoute un peu de sel marin à la masse pour lui donner plus de fluidité, on a des cristaux

(1) Nous devons ajouter que cet hydrate a déjà été préparé par M. Schöne (*Zeits. f. Ch.*, nouv. série, t. 3, p. 183); il renferme à peu près parties égales d'eau et de soude anhydre, comme l'a fait remarquer M. Maumené (*Bull.*, t. 44, p. 595). Voir aussi les mémoires ultérieurs de l'auteur.

(N. de la R.)

(2) Les auteurs qui font $\text{O} = 8$, donnent $\text{Th} = 51,2$. (*V. Bull.*, t. 44, p. 434).

plus épais, en rosaces hexagonales, solubles dans l'acide azotique ($D = 3,843$). Ils ont pour composition $3\text{Ph}^2\text{O}^5, 2\text{ThO}^2, 5\text{Na}^2\text{O}$.

On obtient également, au moyen du chlorure de thorium anhydre, $\text{Ph}^2\text{O}^5, \text{ThO}^2, \text{Na}^2\text{O}$.

2° *Zirconium*. — La zircone ou le phosphate de zircone amorphe ne donnent pas de bons résultats. Il vaut mieux employer le chlorure de zirconium anhydre et un excès de chlorure de sodium. On obtient des lamelles hexagonales, solubles dans les acides, d'une densité 2,88. Leur formule est $4\text{Ph}^2\text{O}^5, 3\text{ZrO}^2, 6\text{Na}^2\text{O}$.

Avec un grand excès de chlorure de sodium, on a des prismes d'une densité 2,43, ayant pour formule $2\text{Ph}^2\text{O}^5, \text{ZrO}^2, 4\text{Na}^2\text{O}$.

L'ORTHOPHOSPHATE DE SODIUM n'a donné de bons résultats qu'en présence du chlorure de sodium. On obtient les mêmes sels qu'avec le pyrophosphate.

Des considérations cristallographiques et optiques, on peut conclure que le métaphosphate de sodium donne, avec le thorium et le zirconium, des phosphates doubles qui ne sont pas isomorphes. Il en est de même du pyrophosphate.

Rien n'autorise à rapprocher la thorine de la zircone, et la thorine doit être considérée comme un protoxyde. P. A.

Sur les silicates de thorine; L. TROOST et L. OUVRARD (*C. R.*, 1887, t. 105, p. 255). — Cette étude avait pour but de confirmer les idées énoncées dans le mémoire précédent, d'après lesquelles la thorine serait un protoxyde. Les silicates ont été obtenus en chauffant la silice et la thorine avec du chlorure de calcium comme fondant. En opérant à une température voisine du rouge blanc, il se forme des cristaux prismatiques, insolubles dans les acides, attaquables par le bisulfate de potassium, et appartenant au système orthorhombique ($D = 6,82$). Leur composition est $2\text{ThO}, \text{SiO}^2$ ($\text{Th} = 116,2$) sel non isomorphe avec le zircon.

En opérant vers 1100° , on obtient un culot qui laisse, après traitements par les acides étendus, des cristaux transparents et des grains opaques. Ces cristaux sont inattaquables par les acides et le bisulfate de potasse, qui attaquent au contraire les grains opaques. Les cristaux appartiennent au système triclinique ($D = 5,56$). Ils ont pour composition ThO, SiO^2 , ou $\text{Th}'\text{O}^2, 2\text{SiO}^2$. La composition et la forme cristalline de ce silicate tendent à éloigner la thorine de la zircone. P. A.

Alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain; H. DEBRAY (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1470). — En géné-

ral, on fond les métaux du platine, en poudre, avec 20, 30 ou 50 fois leur poids d'étain de Banca. La combinaison a lieu avec dégagement de chaleur, on laisse refroidir lentement, et on traite le culot par l'acide chlorhydrique plus ou moins concentré, suivant le cas.

Platine et étain. — On attaque, par l'acide très étendu, l'alliage ne renfermant que 2 0/0 de platine. Le culot se dissout peu à peu et sa surface se hérisse de lamelles brillantes que l'on détache facilement et qui présentent la composition $PtSn^4$. L'analyse a été faite au moyen d'un courant de gaz chlorhydrique qui volatilise l'étain, ou au moyen du sel marin et du chlore sec.

Rhodium et étain. — Cet alliage s'obtient en attaquant un culot à 3 0/0 de rhodium par l'acide légèrement étendu. On obtient de petits cristaux brillants, dont la composition répond à la formule Rh^2Sn^3 .

Iridium et étain. — On obtient des cristaux de Ir^2Sn^3 dans les mêmes conditions en attaquant un culot à 6 0/0 d'iridium.

Ruthénium et étain. — C'est le plus beau des alliages de l'étain et des métaux du platine. On l'obtient en belles trémies en fondant du ruthénium avec 10 fois son poids d'étain; on attaque le culot par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau.

L'osmium ne donne pas, comme on sait, d'alliage avec l'étain.

P. A.

Sur les produits d'altération de quelques alliages par les acides; H. DEBRAY (C. R., 1887, t. 104, p. 1577).

— Les alliages d'étain et de métaux du platine sont attaquables par l'acide chlorhydrique, et il reste un résidu graphitoïde dans lequel on peut constater la présence d'une notable proportion d'oxygène et d'eau. Ces résidus se comportent comme le noir de platine, s'échauffent dans l'hydrogène et peuvent déterminer l'explosion des mélanges détonants. Chauffés dans le vide, ces résidus perdent leur eau, puis déflagrent, sans dégager d'oxygène et en devenant parfois incandescents. Ils sont d'ailleurs plus altérables que le métal précieux; l'eau régale les attaque. Le résidu de rhodium s'altère même à l'air.

L'analyse de ces corps a été faite ainsi : on pèse le résidu, séché, dans une nacelle qu'on introduit dans un tube en verre dur. On fait le vide et on chauffe à 300 ou 400°. La matière déflagre quelquefois avec plus ou moins de vivacité et devient incandescente. L'eau se dégage dans tous les cas et est recueillie dans un tube à potasse fondue.

Le résidu renferme encore tout l'oxygène. On le réduit facile-

ment par l'hydrogène au rouge naissant. Enfin, l'alliage restant est soumis, au rouge vif, à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique qui élimine l'étain.

Le zinc donne, avec les métaux du platine, des résidus analogues, quand on l'attaque par l'acide chlorhydrique; mais on ne peut, par l'action ménagée de l'acide, obtenir des alliages cristallisés, comparables à ceux de l'étain (voir le mémoire précédent). Le résidu de rhodium et de zinc est attaquable par l'eau régale. Le plomb et le rhodium donnent, après attaque par l'acide azotique, un résidu explosible contenant de l'azote, de l'oxygène et de l'eau. Ce produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré.

L'alliage de rhodium et de cuivre se dissout intégralement dans l'acide azotique.

Les alliages de cuivre avec l'iridium ou le ruthénium laissent, en même temps qu'un résidu noirâtre explosif, les métaux à l'état de poudre cristalline.

P. A.

Sur les résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine; H. DEBRAY (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1667. Voir les deux notes précédentes). — Dans le cas où le métal du platine ou son alliage avec le métal commun, plomb, zinc ou étain, est inattaquable par le réactif employé, ce métal, ou cet alliage, mis à nu, constitue un élément de pile avec l'acide et le métal commun; celui-ci peut être alors dissous par un acide à un état de dilution telle que, sans cette circonstance, il ne pourrait réagir. Ce phénomène était d'ailleurs bien souvent cité (zinc pur, etc.).

L'alliage lui-même peut être attaqué par l'acide si celui-ci est concentré ou chaud. C'est le cas des alliages d'étain. Le métal précieux lui-même s'oxyde et peut même se dissoudre. Rien de semblable ne se produit si le métal du platine est simplement dissous et non allié.

S'il y a eu combinaison du métal précieux et du métal commun, il se forme, sous l'influence des courants particuliers, au sein du liquide, une matière complexe tenant de l'oxygène, de l'eau et de l'azote (si l'acide employé est l'acide azotique). On n'a plus pour résidu un simple alliage, mais on peut affirmer qu'il y en a eu préalablement, car le résidu contient du métal commun qui, s'il avait été allié, eût été dissous. On a là un phénomène analogue à celui observé par Wöhler en faisant passer un courant dans une dissolution d'azotate d'argent, au moyen de deux électrodes en argent. Il se forme un composé explosif $\text{Ag}^2\text{O}(\text{Az}^2\text{O}^5, 4\text{Ag}^2\text{O}^3) + \text{H}^2\text{O}$. Il y

a pourtant une différence à noter : dans l'attaque de l'alliage par un acide, le sens du courant varie d'un instant à l'autre, les oxydations sont suivies, en un même point, de réduction ; aussi observe-t-on que l'oxydation n'augmente pas, diminue au contraire, avec la durée de l'attaque.

P. A.

Sur les vanadates métalliques; A. DITTE (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1705). — *Vanadates de magnésium*. — Petites aiguilles transparentes de $V^2O^5, MgO, 6H^2O$, obtenues en faisant bouillir de l'acide vanadique avec un excès d'hydrocarbonate de magnésie.

Une solution chaude et saturée de vanadate d'ammoniaque, mélangée de chlorure de magnésium et d'acide acétique, donne des cristaux rouges et transparents de $2V^2O^5, MgO, 9H^2O$.

Vanadates de baryum. — Petits prismes incolores et transparents, V^2O^5, BaO , obtenus par le nitrate de baryum et le vanadate d'ammonium.

En présence d'acide acétique, la liqueur rouge abandonne des cristaux rouge orangé, transparents, de $3V^2O^5, 2BaO, 14H^2O$.

Vanadates de calcium. — Cristaux rouges à reflets dorés, très solubles, de $3V^2O^5, CaO, 12H^2O$, obtenus par le nitrate de calcium, le vanadate d'ammonium et un peu d'acide nitrique.

L'addition d'ammoniaque à un mélange de chlorure de calcium en excès et de vanadate d'ammonium détermine la formation d'un précipité blanc qui, par l'ébullition, se rassemble en mamelons formés d'aiguilles transparentes, incolores de $V^2O^5, 2CaO, 2H^2O$.

Vanadates de nickel. — On chauffe une solution d'azotate de nickel, de vanadate d'ammonium et un peu d'acide azotique ; il se forme de petits prismes jaune verdâtre, transparents, de V^2O^5, NiO . L'eau-mère laisse déposer par concentration des cristaux, brun verdâtre, de $2V^2O^5, NiO, 3H^2O$.

Vanadate de cobalt. — Cristaux grenat foncé, très solubles dans l'eau, de $V^2O^5, CoO, 3H^2O$, obtenus comme le sel de nickel.

Vanadate de zinc. — Cristaux transparents, jaune clair, de $V^2O^5, ZnO, 2H^2O$, obtenus au moyen d'un excès de nitrate de zinc à l'ébullition.

Vanadate de cuivre. — Lames rhomboïdales transparentes, jaune vert, de $V^2O^5, 2CuO, 3H^2O$, obtenues avec une solution très étendue de sulfate de cuivre.

Vanadate de plomb. — Quand on mélange du vanadate d'ammonium, du nitrate de plomb et de l'acide acétique, on obtient un volumineux précipité jaune qui, par ébullition de la liqueur, se transforme en cristaux, jaune de soufre, de $V^2O^5, 2PbO$.

Vanadate d'argent. — Le vanadate d'ammonium donne avec le nitrate d'argent un volumineux précipité jaune, devenant rougeâtre à 100°. Cette matière amorphe, fondue avec du nitrate d'argent, laisse, quand on la reprend par l'eau, des paillettes jaune d'or, transparentes, de $V^2O^5, 2Ag^2O$.

La matière amorphe se dissout dans l'ammoniaque; la solution abandonne des cristaux jaunes de $3(V^2O^5, Ag^2O)^2(AzH^4)^2O$.

Vanadate de cadmium. — Cristaux rouges brillants de $3V^2O^5, CdO, 2H^2O$, obtenus comme le sel de plomb. P. A.

Vanadates ammoniacaux; A. DITTE (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1844). — *Vanadates de méthylamine.* — On concentre dans le vide une dissolution d'acide vanadique dans un excès de méthylamine, et on obtient des cristaux, très solubles dans l'eau, de $V^2O^5.(AzH^3.CH^3)^2O.H^2O$.

Si on ajoute de l'acide acétique, on obtient une liqueur rouge abandonnant, dans le vide, des cristaux transparents, dérivant du prisme rhomboïdal, $2V^2O^5.(AzH^3CH^3)^2O.4H^2O$.

Vanadates d'éthylamine. — On obtient par les mêmes procédés : 1° $V^2O^5(AzH^3.C^2H^5)^2O$ et 2° $2V^2O^5(AzH^3C^2H^5)^2O$ en prismes transparents et rouges.

Vanadate ammoniaco-magnésien. — Il semble que les vanadates de magnésium ne puissent exister en présence de l'ammoniaque; il a été impossible d'obtenir une combinaison nette.

Vanadates doubles ammoniacaux. — En mélangeant des vanadates d'ammoniaque, de l'acide acétique et du silicate de potasse, on obtient une liqueur rouge qui, concentrée dans le vide, dépose des prismes rouges, transparents, de $5V^2O^5.K^2O(AzH^4)O.9H^2O$.

Avec le silicate de soude, on a de belles paillettes rouge orangé de $5V^2O^5, Na^2O(AzH^4)^2O.15H^2O$.

On peut conclure de ces recherches sur les vanadates, que tous les vanadates se ramènent à quelques types, qui sont :

Vanadates acides.....	$3V^2O^5, MO - 2V^2O^5, MO - 3V^2O^5, 2MO$
— neutres....	V^2O^5, MO
— basiques...	$V^2O^5, 2MO - V^2O^5, 3MO$ et $V^2O^5, 4MO$

P. A.

Sur les iodures doubles de cuivre et d'ammoniaque; A. SAGLIER (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1440). — On a cherché à reproduire les dérivés iodés correspondant aux dérivés chlorés $Cu^2Cl^2.2AzH^4Cl$, de M. Dehérain, et $2AzH^3.CuCl^2AzH^4Cl$, de Ritthausen.

En dissolvant 100 grammes d'iodure d'ammonium dans 200 centimètres cubes d'eau, et ajoutant 10 à 15 grammes d'hydrate de cuivre, et maintenant l'ébullition en présence de tournure de cuivre, on obtient, après concentration et refroidissement, des aiguilles blanches de $\text{Cu}^2\text{I}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I} \cdot \text{H}^2\text{O}$, sel très altérable par l'eau et par l'air.

Si, au contraire, on filtre et qu'on laisse refroidir la dissolution bouillante d'oxyde de cuivre dans l'iodure d'ammonium, on obtient des aiguilles noires, altérables à l'air, de $2\text{AzH}^3\text{CuI}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux, insolubles dans l'eau et dans l'alcool, se dissolvent dans l'ammoniaque, qui abandonne, par refroidissement, le sel $4\text{AzH}^3 \cdot \text{CuI}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$. La chaleur les décompose et forme de l'iodure cuivreux.

En employant, non plus l'iodure, mais le biiodure ammonique, on obtient $2\text{AzH}^3 \cdot \text{CuI}^2 \cdot 2\text{AzH}^4\text{I}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, un peu moins altérable que le sel précédent.

P. A.

Sur les chromo-iodates ; A. BERG (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1514).— Ces sels se forment par l'addition de l'acide iodique à la solution d'un bichromate, ou de l'acide chromique à la solution d'un iodate. Ils dérivent de l'anhydride chromo-iodique $\text{CrO}^2 \begin{smallmatrix} \text{O-IO}^2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Rarement en cristaux isolés, ces sels sont décomposés par l'eau en acide chromique et iodates ; mais la décomposition est arrêtée par la présence d'un excès d'acide chromique. Il faut donc ajouter cet acide à leur solution pour les faire cristalliser. Ils perdent leur eau vers 120° .

À une température plus élevée, ils dégagent de l'oxygène, puis de l'iode.

Les solutions sont acides et se dédoublent par les alcalis en iodate et chromate.

Très oxydants, ils sont réduits à l'état d'iodate de chrome, avec formation de chromate et de bichromate.

L'acide chromo-iodique se forme par le mélange des deux constituants. C'est une masse rouge rubis, déliquescence, renfermant $2\text{H}^2\text{O}$.

Chromo-iodate de potassium $\text{CrO}^2 \begin{smallmatrix} \text{O-IO}^2 \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$. — On l'obtient en mélangeant une solution de bichromate de potassium (1 mol.), d'acide iodique (2 mol.), avec un petit excès d'acide chromique. Ce sel est anhydre ($D=3,66$).

Chromo-iodate d'ammonium. — Obtenu de la même façon que le précédent, il appartient au système orthorhombique ($D=3,50$).

Les sels de *sodium* et de *lithium* renferment 1 molécule d'eau. Le sel de sodium a pour densité 3,21. P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés alcooliques du bismuth ; A. MARQUARDT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1516). — Ces composés, peu connus jusqu'ici, se préparent très simplement en traitant, en solution étherée, le bromure de bismuth par un dérivé organo-zincique, suivant les proportions données par l'équation

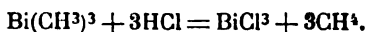


et en ayant soin de verser la solution de bromure sur la combinaison zincique, de façon que celle-ci soit toujours en excès.

On évapore l'éther dans un courant de gaz carbonique ; le résidu est traité par un excès de soude. Le composé BiR^3 se dépose au fond du vase. Il ne reste plus qu'à le purifier par distillation. Toutes ces opérations doivent se faire dans un courant de gaz inerte.

Le *bismuth-triméthyle* est un liquide d'odeur très forte, de densité 2,30. Il bout à 110° dans un courant d'azote ou d'hydrogène. Chauffé en présence de l'air, il détone ; à froid, il s'oxyde.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose :



Il semble donner, avec le chlore, un produit d'addition très peu stable $(\text{CH}^3)^3\text{BiCl}^2$, qui se décompose presque instantanément



Le *bismuthtriéthyle* détone à 150° . On peut le distiller dans un courant de vapeur d'eau, ou sous pression réduite. Il bout à 107° sous une pression de 79 millimètres.

Le *chlorure* $(\text{CH}^3)^2\text{BiCl}$ se prépare en traitant par le chlore une solution bien refroidie de bismuthtriméthyle dans l'éther de pétrole. C'est une poudre cristalline, fusible à 116° , soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le *bromure* $(\text{CH}^3)^2\text{BiBr}$ est stable à froid, en présence de l'air ; les cristallisations successives le décomposent.

Le *chlorure de bismuthméthyle* CH^3BiCl^2 , s'obtient en traitant le bismuthtriméthyle par le chlorure de bismuth, en présence d'acide acétique cristallisable



Il fond à 242° . Il est peu soluble dans l'alcool et l'acide acétique, insoluble dans l'éther.

Le *bromure* CH^3BiBr^2 se prépare d'une façon analogue, mais en présence de l'éther. Il fond à 214° . Il est inoxydable à l'air.

L'*iodure* CH^3BiI^2 ne peut se préparer de même, à cause de l'insolubilité de l'iodure bismuthique. On l'obtient en chauffant à 150° un mélange d'iodure de méthyle et de bismuthtriméthyle

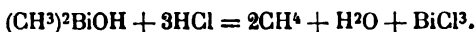


Il forme de petits cristaux insolubles dans l'éther, noircissant à la lumière et fusibles à 225° , en éprouvant une décomposition partielle.

Si au produit de l'action du zincméthyle sur le bromure de bismuth dissous dans l'éther, on ajoute une quantité de bromure de bismuth double de celle que l'on a employée, il se précipite une poudre jaune, cristalline, combinaison de bromure de zinc et de bromure de bismuthmonométhyle. Si l'on n'ajoute qu'une quantité de bromure de bismuth moitié moindre, on obtient une huile lourde résultant de la combinaison du bromure de zinc avec le bromure de bismuthdiméthyle.

Le premier de ces composés, dissous dans l'alcool et traité par l'ammoniaque, donne un précipité volumineux qui, lavé avec une solution étendue d'ammoniaque, constitue l'*oxyde de bismuthmonométhyle* CH^3BiO . Il est soluble dans une lessive de soude, insoluble dans l'eau et l'ammoniaque.

Le composé huileux, traité par l'eau pendant un certain temps, donne naissance à l'*hydrate* $(\text{CH}^3)_3\text{BiOH}$, corps bien cristallisé, que l'acide chlorhydrique décompose avec la plus grande facilité



L'iodure de méthyle le transforme à 100° en iodure de bismuthmonométhyle.

CH. C.

Action de l'hydroxylamine sur l'acétamide;
C. HOFFMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2204). — L'éthénylamidoxime, préparée jusqu'à ce jour par l'action de l'hydroxylamine sur l'acétonitrile (voy. *Bull.*, t. 45, p. 33), prend aussi naissance lorsque l'acétamide est abandonnée à la température ordinaire

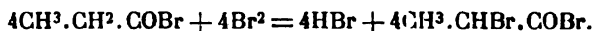
avec une solution aqueuse d'hydroxylamine ou même de chlorhydrate d'hydroxylamine.

On n'a pas isolé l'éthénylamidoxime en nature du produit de cette dernière réaction; mais on a pu isoler et analyser le composé cuivrique $C^2H^5Az^2O.CuOH$, que fournit cette base lorsqu'on la met en présence d'une solution alcaline de cuivre. AD. F.

Sur une préparation facile de l'éther α -bromopropionique; N. ZELINSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2026).

— La méthode proposée par l'auteur consiste à traiter par le brome le bromure de propionyle. A cet effet, un mélange de 300 grammes d'acide propionique et de 31 grammes de phosphore amorphe est additionné de 400 grammes de brome; lorsqu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, on chauffe au bain-marie et on ajoute peu à peu 640 grammes de brome.

La réaction peut être représentée par les deux équations



Après le refroidissement, on traite par l'alcool absolu; on n'a plus qu'à séparer l'éther bromopropionique, à le laver, à le sécher et à le distiller. On peut, par cette méthode, traiter plus de 500 grammes par jour d'acide propionique, et les rendements sont satisfaisants (640^{gr} d'éther bromé pour 300^{gr} d'acide). AD. F.

Sur l'acide cyano-acétique; L. HENRY (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1618). — Le sodium attaque vivement le cyano-acétate d'éthyle, dissous dans l'éther anhydre. On obtient une poudre blanche $CAz-CHNa-COOC^2H^5$, sur laquelle les iodures alcooliques réagissent aisément. On a obtenu ainsi :

Le méthylcyano-acétate d'éthyle $CAzCH(CH^3)-CO^2C^2H^5$ bouillant à 191°;

L'éthylcyano-acétate d'éthyle $CAzCH(C^2H^5)CO^2C^2H^5$ bouillant à 204-205°;

L'allylcyano-acétate d'éthyle bouillant à 215-220°.

Par l'action de l'ammoniaque sur l'éther primitif, on a la cyano-acétamide $CAz-CH^2-CO-AzH^2$ fusible à 118°.

L'éthylcyano-acétamide $CAzCH(C^2H^5)COAzH^2$ fond à 113°.

Le chlore et le brome réagissent également bien.

L'éther $CAz-CHCl-COAzH^2$ bout à 190°.

P. A.

Sur le sébato de butyle; G. GEHRING (*C. R.*, 1887, t. 104, p. 1289). — On chauffe à 150° de l'acide sébacique avec

un léger excès d'alcool butylique. L'opération est terminée quand une goutte, versée dans l'eau, ne produit pas de trouble laiteux.

Le sébate de butyle $C^{10}H^{16}O^4(C^4H^9)^2$ est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 341-346°. Insoluble dans l'eau, il se mêle à l'alcool en toutes proportions ($D_0 = 0,9417$). L'ammoniaque le transforme en sébamide $C^8H^{10}(COAzH^3)^2$. P. A.

Sur le sébate d'aniline et la diphenylsébacamide;
G. GEHRING (C. R., 1887, t. 104, p. 1451). — L'aniline se combine comme l'ammoniaque à l'acide sébacique, sans élimination d'eau, et on obtient le sébate d'aniline en lames rhomboïdales minces, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool, fondant à 134°, sublimables. Ce sel ne perd pas d'eau, même à 250°. Pour obtenir l'anilide, il faut chauffer, au réfrigérant ascendant, poids égaux d'acide et d'aniline, pendant seize heures. La diphenylsébacamide est en aiguilles nacrées, fusibles à 198°, distillant au-dessus de 360°. Elle donne un dérivé dinitré fondant à 116° (t. 104, p. 1716). P. A.

Sur les éthers iso-amylsébacique et butylsébacique; G. GEHRING (C. R., 1887, t. 104, p. 1624). — En faisant passer du chlore à reflux, sous l'influence des rayons solaires, dans l'éther iso-amylacétique chauffé jusqu'à 230° et retirant de temps en temps les cristaux qui se forment dans la masse visqueuse, on obtient le sébate d'isoamyle perchloré $C^{10}Cl^{16}O^4(C^5Cl^{11})^2$, fusible à 179°, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, etc.

Le sébate de butyle se transforme également en $C^{10}Cl^{16}O^4(C^4Cl^9)^2$ fondant à 172°, bouillant vers 200°, très facilement sublimable.

P. A.

Sur la glyoxalœnanthyline et sur ses dérivés;
M. KARCZ (Mon. f. Ch., t. 8, p. 218). — On prépare la glyoxalœnanthyline en sursaturant à basse température, par l'ammoniaque gazeuse, un mélange de glyoxal et d'aldéhyde œnanthylique; la masse est ensuite soumise à l'ébullition avec de l'hydrate de baryte tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, puis évaporée et reprise par l'alcool; la solution alcoolique est enfin soumise à la distillation fractionnée dans un courant d'hydrogène.

La glyoxalœnanthyline $C^9H^{36}Az^2$ forme des cristaux blancs, microscopiques, fusibles à 50-51°; elle bout à 294-296°, sous une pression de 732 millimètres. Elle est soluble dans les alcools mé-

thylique et éthylique, la benzine, l'éther, l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau, même à l'ébullition.

L'équation, suivant laquelle elle a pris naissance, est la suivante :



Le chlorhydrate $C^9H^{16}Az^2.HCl$ cristallise en longues aiguilles incolores, déliquescentes.

Le bromhydrate $C^9H^{16}Az^2.HBr$ est semblable au chlorhydrate.

L'oxalate $(C^9H^{16}Az^2)^2C^2H^2O^4$ forme des cristaux d'un blanc de neige, fusibles à 121° .

Le chloroplatinate $(C^9H^{16}Az^2.HCl)^2PtCl^4$ se présente en cristaux orangés, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le bromhydrate, additionné de chlorure de platine, fournit un précipité cristallin, d'un rouge pourpre, ayant pour composition $(C^9H^{16}Az^2.HBr)^2PtCl^4$.

Le sulfate, le nitrate, l'acétate, le malonate et le citrate sont incristallisables.

En chauffant dans un appareil à reflux un mélange de glyoxalœnanthylène, d'alcool méthylique et d'iodure de méthyle, et en faisant bouillir avec une solution concentrée de potasse le produit de la réaction, on obtient un liquide huileux, bouillant à $261-263^\circ$, sous une pression de 752 millimètres et répondant à la formule $C^9H^{15}(CH^3)Az^2$. Ce corps, appelé par l'auteur *oxalméthylœnanthylène*, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, l'alcool, l'alcool méthylique. Sa densité à $16^\circ,5$ est de 0,9282. Ce corps présente les réactions suivantes : sulfate de cuivre, précipité bleu; chlorure mercurique, précipité blanc; nitrate d'argent, précipité blanc cristallin; nitrate mercureux, précipité gris; acide phosphomolybdique, précipité blanc; acide picrique, précipité jaune.

Le chloroplatinate $(C^9H^{15}Az^2.CH^3.HCl)^2PtCl^4$ cristallise en lamelles orangées, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'iodométhylate $C^9H^{15}(CH^3)Az^2.CH^3I$ forme des cristaux orthorhombiques, fusibles à $123-124^\circ$, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'oxaléthylœnanthylène $C^9H^{15}(C^2H^5)Az^2$ se prépare en chauffant un mélange de bromure d'éthyle, d'alcool et de glyoxalœnanthylène, et en traitant par la potasse concentrée le produit de la réaction. Cette base bout à $270-272^\circ$, sous une pression de 749 millimètres, et possède à $16^\circ,5$ une densité de 0,9210.

Le chloroplatinate $[C^9H^{15}(C^2H^5)Az^2.HCl]^2PtCl^4$ cristallise en lamelles orangées, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'oxalpropylœnanthylène $C^9H^{15}(C^3H^7)Az^2$ se prépare comme les

deux bases précédentes ; elle bout à 285-286°, sous une pression de 735 millimètres, et possède à 17° une densité de 0,9192.

Le chloroplatinate $[\text{C}^3\text{H}^{15}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{Az}^3.\text{HCl}]^3\text{PtCl}^4$ se présente en lamelles orangées, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau.

AD. F.

Sur les sulfuranes; R. DEMUTH et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1830). — Les recherches de Mansfeld sur les dérivés du disulfure diéthylénique (*Bull.*, t. 47, p. 571), et de V. Meyer sur les combinaisons thiodiglycoliques (*ibid.*, t. 47, p. 817), ont conduit les auteurs à envisager les dérivés obtenus au moyen du disulfure diéthylénique comme les éthers vinylalcools du mercaptan éthylénique, et à leur attribuer la formule générale $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{S-CH=CH}^2 \\ \text{S-R} \end{smallmatrix}$. Les allures particulières à ce groupe de corps doivent leur faire attribuer un nom générique, celui de *sulfuranes*. C'est ainsi que le corps $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{S-CH=CH}^2 \\ \text{S-CH}^3 \end{smallmatrix}$ prendra désormais le nom de *méthylsulfurane*; le corps $\text{C}^2\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{S-CH=CH}^2 \\ \text{S-C}^3\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, le nom d'*éthylsulfurane*, etc.

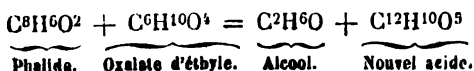
La description des sulfuranes et de leurs principaux dérivés fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

AD. F.

Note préliminaire; A. DELISLE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2008). — En traitant l'acétylacétate d'éthyle (2 mol.) par le chlorure de soufre (1 mol.), on observe une vive réaction; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, et le liquide laisse bientôt déposer de magnifiques cristaux incolores, ayant pour composition $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^6\text{S}$. Ce composé est très soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, soluble dans l'eau de baryte. Il se ramollit à 75° et fond à 90-91°.

AD. F.

Sur l'union des lactones avec les éthers; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2061). — On mélange de l'éthylate de sodium (1 mol.) exempt d'alcool, et en suspension dans l'éther, avec de l'oxalate d'éthyle (1 mol.); on agite vivement, et on ajoute au liquide trouble ainsi obtenu une solution éthérée de phthalide (1 mol.). On voit se déposer une masse pulvérulente jaune, constituant le sel sodique d'un nouvel acide, formé d'après l'équation



On isole cet acide en dissolvant le sel de sodium dans l'eau, précipitant par un acide, et faisant recristalliser dans l'éther ou dans l'alcool à 90 0/0 : on obtient ainsi de fines aiguilles ou des lamelles brillantes, fusibles à 121-122°.

Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble en jaune dans les alcalis : sa solution alcaline réduit énergiquement à froid la liqueur de Fehling ; elle donne des précipités jaunes par les sels de calcium, de baryum et de plomb. Le sel d'argent se détruit immédiatement. La solution alcoolique de l'acide donne avec le chlorure ferrique une coloration violette.

L'éther benzoïque et la phthalide donnent dans les mêmes conditions un composé analogue. La valérolactone s'unit également avec l'oxalate d'éthyle.

AD. F.

Note sur l'isodulcité ; J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. 8, p. 227). — Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'isodulcité par l'oxyde d'argent, on obtient de l'aldéhyde acétique ou de l'acide acétique, suivant les proportions employées. La quantité d'acide formée est de 1 molécule pour 1 molécule d'isodulcité. L'oxydation par l'acide chromique semble fournir également de l'aldéhyde. On peut conclure de là que l'isodulcité renferme un groupe méthyle.

L'auteur a cherché à préparer les dérivés acétylés de l'isodulcité. Il n'a obtenu qu'une matière brunâtre, amorphe, soluble dans l'éther, qu'il n'a pu amener à l'état de pureté.

AD. F.

Action du chlorure cyanurique et de la diamide chlorocyanurique sur les phénols des séries supérieures ; R. OTTO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2236). — *Cyanurate tri-p-nitrophénylique* (CAz)³(O.C⁶H⁴.AzO²)³. — On prépare ce composé en dissolvant peu à peu, et à basse température, le cyanurate de phényle (1 gr.) dans l'acide nitrique fumant (8cc) ; on précipite ensuite par l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique. On obtient finalement des lamelles jaunes, fusibles à 194°.

Soumis à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, ce corps se dédouble en acide cyanurique et p.-nitrophénol. Les réducteurs (sulfure d'ammonium alcoolique, étain et acide chlorhydrique) lui font subir le même dédoublement.

En essayant de préparer le cyanurate tri-o-phénylique par l'action d'une solution chloroformique de chlorure cyanurique sur l'o.-nitrophénol sodé, l'auteur a obtenu une poudre blanche, qui

donne à l'analyse des chiffres intermédiaires entre les deux formules $(CAz)^3Cl(C^6H^4.AzO^2)^3$ et $(CAz)^3Cl^2(C^6H^4.AzO^2)$.

Cyanurate tri-o.-crésylique $(CAz)^3(O.C^6H^4.CH^3)^3$. — On ajoute peu à peu du sodium à de l'o.-crésol fondu, puis on traite le tout par la quantité équivalente de chlorure cyanurique : la réaction terminée, on lave le produit à la soude faible puis à l'eau, et on le fait cristalliser. Longues aiguilles jaunes, fusibles à 152°, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, très solubles dans l'éther et dans l'acide acétique cristallisable.

Cyanurate tri-m.-crésylique. — Même préparation. Aiguilles microscopiques presque blanches, fusibles à 225°.

Cyanurate tri-p.-crésylique. — Même préparation. Aiguilles soyeuses, fusibles à 207°.

Cyanurate tri-eugénylique $(CAz)^3\left(O.C^6H^3<\begin{smallmatrix} CH^3-CH=CH^3 \\ OCH^3 \end{smallmatrix}\right)^3$. —

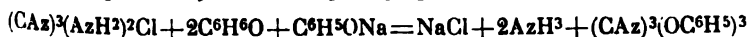
On l'obtient par le même procédé que les composés précédents, en traitant par le chlorure cyanurique la combinaison sodique de l'eugénol. Il forme des lamelles microscopiques jaunâtres, fusibles à 122°, insolubles dans la soude et dans l'eau froide, peu solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, très solubles dans l'acide acétique cristallisable.

Cyanurate tri-thymylique $(CAz)^3\left(O.C^6H^3<\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix}\right)^3$. — Même préparation au moyen du thymol. Poudre cristalline jaune, fusible à 151°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acide acétique et dans l'éther.

Cyanurate tri- α -naphtylique $(CAz)^3(O.C^{10}H^7)^3$. — Même préparation au moyen de l' α -naphtol. Flocons insolubles dans la soude et dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, très solubles dans l'acide acétique, la benzine, la nitrobenzine, le chloroforme. Ce corps se décompose progressivement entre 160 et 225°.

Cyanurate tri- β -naphtylique. — Poudre amorphe, soluble dans la benzine et dans le chloroforme, peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, commençant à se décomposer à 220°.

Phénylamméline $(CAz)^3(AzH^2)^3(OC^6H^5)$. — Lorsqu'on fait réagir un excès de phénol sodé sur la diamide chlorocyanurique, on n'obtient que du cyanurate triphénylique, en vertu de l'équation :



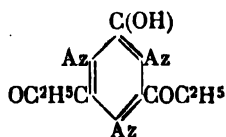
Si au contraire on fait réagir les deux corps l'un sur l'autre, molécule pour molécule, c'est la phénylamméline qui prend naissance.

Ce corps est une poudre cristalline presque blanche, fusible à 245°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, très soluble dans l'alcool dilué.

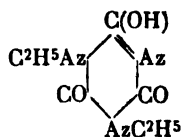
La potasse bouillante (2 mol.) le décompose avec formation d'acide mélanurénique $(CAz)^3(OH)^3(AzH^3)$.

L'*o*-crésylamméline $(CAz)^3(AzH^3)^3(O.C^6H^4.CH^3)$ peut être préparée par le même procédé que le corps précédent. Elle se présente en cristaux fusibles avec décomposition à 225°. AD. F.

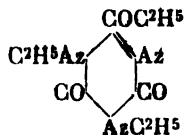
Sur la constitution des mélamines; B. RATHE
(D. ch. G., t. 30, p. 1056).—On admettait autrefois que le cyanurate d'argent, traité par l'iodure d'éthyle ne fournissait que de l'isocyanurate d'éthyle. Ponomarew a remarqué qu'il se formait ainsi du cyanurate normal, et que la quantité de ce dernier était d'autant plus forte que la température de la réaction était plus basse. De plus, les éthers normaux se transforment par l'action de la chaleur en combinaisons iso, et cela sans que la transformation inverse soit possible. On obtient l'acide diéthylisocyanurique par l'action d'une lessive de soude sur le triéthylcyanurate normal. L'acide diéthylcyanurique



quand on le chauffe, se transforme en acide diéthylisocyanurique



et l'oxhydyle n'a pas changé, car le sel d'argent de cet acide, traité par l'iodure d'éthyle à la température ambiante, donne, non seulement de l'isocyanurate méthylique, mais un autre éther qui a la composition suivante :

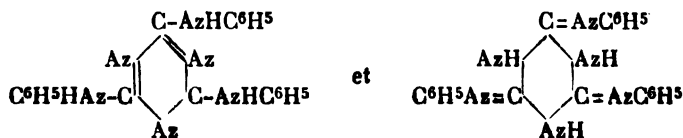


Ainsi la chaleur n'opère la transformation du normal en iso que pour les oxhydyles étherifiés.

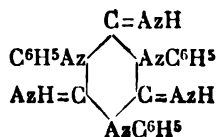
Pour en venir aux mélamines, l'auteur ne croit pas que la correspondance de formes $[-C(OH) = Az-]^3$ et $[-C(AzH^2) = Az-]^3$ d'un côté et $[-CO - AzH-]^3$ et $[-C(AzH) - AzH-]^3$ de l'autre, existe d'une manière réelle.

On sait, en effet, avec quelle facilité le groupe $-CS - AzHR$ se transforme en $-C(SH) = AzR$ et réciproquement; l'auteur pense qu'il doit en être de même pour les mélamines; aussi propose-t-il pour les isomélamines une formule différente de celle admise habituellement.

Suivant lui, la triphénylmélamine peut recevoir indifféremment les deux formules suivantes :

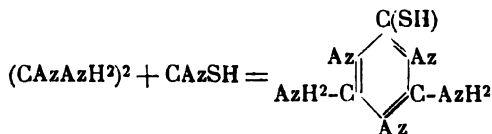


Au contraire, l'isotriphénylmélamine devra être écrite :

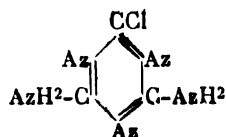


L. BV.

Sur la thiamméline; B. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1059). — L'auteur a fait la synthèse de la thiamméline en faisant réagir la dicyanodiamide $(CAzAzH^2)^2$ sur l'acide sulfocyanique



Klason en avait déjà fait la synthèse autrement, en faisant réagir l'ammoniaque sur le chlorure de cyanogène liquide $(CAzCl)^3$; il avait pu obtenir le corps



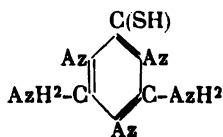
Ce dernier, traité par le sulfhydrate de potassium, lui fournissait la thiamméline. Du reste, les expériences de Klason ne laissent aucun doute sur l'identité des deux corps préparés de deux manières différentes.

Quant au procédé opératoire, il consiste à traiter par l'hydrogène sulfuré du sulfocyanate d'argent, en suspension dans une solution de dicyanodiamide, ou bien à dissoudre une molécule de dicyanodiamide et au moins deux de sulfocyanate d'ammonium dans un peu d'eau et à y ajouter à froid une quantité d'acide chlorhydrique concentré équivalente au sel ammoniacal ; on chauffe au bain-marie et on évapore jusqu'à ce qu'il se forme une bouillie de cristaux. Ces cristaux sont le sulfocyanate insoluble de la thiamméline. On dissout alors le tout dans un peu d'eau bouillante, on filtre pour se débarrasser d'un peu d'acide persulfocyanique et l'on ajoute un léger excès d'ammoniaque. Le liquide se convertit en une épaisse bouillie d'aiguilles microscopiques. On se débarrasse de l'eau-mère en filtrant à la trompe, et pour avoir une purification complète, on dissout dans l'acide sulfurique étendu et l'on fait bouillir quelques instants avec du noir animal. Par refroidissement, le sulfate presque insoluble se précipite en cristaux incolores, qu'on recueille et qu'on décompose par l'ammoniaque.

Une partie de la dicyanodiamide se comporte différemment : sous l'influence de l'acide sulfocyanique, comme de tout autre acide, elle fixe une molécule d'eau pour former une nouvelle base, la *dicyanodiamine*, qui donne, avec le sulfate de cuivre et la soude à l'ébullition, un précipité rose caractéristique.

La thiamméline est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout dans la lessive de soude et dans l'ammoniaque, mais sa solution dans ce dernier réactif précipite à l'ébullition. Pure, elle est incolore.

La thiamméline



peut fonctionner soit comme acide monobasique, soit comme base monoacide. Elle ne se dissout que dans les acides énergiques, l'acide acétique est sans action sur elle.

Si, dans une solution de thiamméline à l'ébullition, on verse du sulfate de cuivre, il se forme un précipité jaune. Cette réaction est caractéristique ; on l'obtient aussi bien avec un sel de thiamméline et d'ammoniaque.

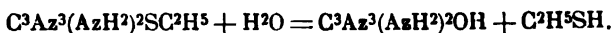
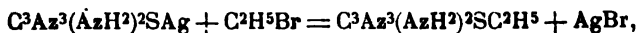
Deux sels caractéristiques de cette base sont l'oxalate et le sulfate qui, l'un et l'autre, sont insolubles à froid et assez solubles au contraire à chaud. Le sulfate $(\text{C}^3\text{H}^5\text{Az}^3\text{S})\cdot\text{SO}^4\text{H}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ perd son eau

de cristallisation à 120°. L'oxalate ($C^3H^5Az^3S$)($C^2H^2O^4$) séché à 100° est anhydre; il paraît contenir à froid une molécule d'eau.

Le nitrate comme le chlorhydrate s'obtiennent directement; le chlorure de platine semble décomposer le chlorhydrate.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré à 130°, la thiamméline donne de l'acide cyanurique, de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré.

Pour démontrer que dans les sels où la thiamméline joue le rôle d'acide, l'atome de métal est lié directement au soufre, on traite le sel d'argent par le bromure d'éthyle et on obtient un dégagement de mercaptan. Il semble se former la combinaison $C^3Az^3(AzH^2)^2SC^2H^5 + C^2H^5Br$ qui se décompose ensuite



On trouve en effet l'amméline dans le résidu.

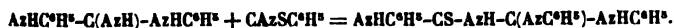
Le bromure d'éthylène se combine aussi avec la thiamméline avec dégagement d'acide bromhydrique.

L'auteur a essayé aussi l'action de la dicyanodiamide sur le sulfure de carbone en présence d'alcool: il a obtenu entre autres produits de la thiodicyanodiamide et du sulfocyanate de guanidine.

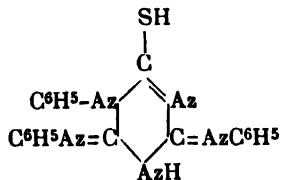
L. BV.

Sur la triphénylthiamméline et une troisième triphénylamméline; B. RATHKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1065).

— L'auteur a décrit (*Bull. t. 33*, p. 412) une base sulfurée, la triphénylthiodicyanodiamine $AzH(C^6H^5)-CS-AzH-C(AzC^6H^5)-AzHC^6H^5$, qu'il obtenait par l'action de la diphenylguanidine symétrique sur l'isosulfocyanate de phényle



Quand on chauffe cette substance à 150°, elle fond tout en se décomposant, le principal produit de décomposition est une thiamméline phénylée que l'on représente par la formule asymétrique qui suit :



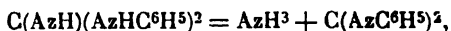
Il est indifférent de chauffer au point de fusion ou de maintenir

assez longtemps la température entre 140 et 150°. Il se forme une masse jaunâtre qui contient de la diphénylsulfo-urée et de la phénylthiamméline, toutes deux solubles dans la lessive de potasse et précipitables par l'acide carbonique, et des bases non sulfurées qui se dissolvent facilement dans l'acide chlorhydrique étendu, enfin de l'acide sulfocyanique uni à ces bases.

On dissout la masse fondue dans l'alcool, on ajoute un peu de potasse et on verse le tout dans l'eau; il se sépare une masse visqueuse; dans le liquide limpide on fait passer un courant d'acide carbonique; le précipité est purifié par redissolution dans la potasse, et cette dernière dissolution est décomposée par l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate de phénylthiamméline se dépose en petites lamelles, et peut être séparé de la diphénylsulfo-urée par un traitement à l'alcool bouillant dans lequel il est peu soluble.

Les bases non sulfurées sont restées dans la masse visqueuse; on y caractérise, après les avoir traitées par l'acide chlorhydrique et avoir fait cristalliser le chlorhydrate dans l'alcool, de la *tétraphénylméline* qui fond à 217°.

La décomposition de la diphénylguanidine peut se faire de deux manières :



Par l'union de deux molécules de phénylcyanamide et avec une de diphénylcarbodiimide, prend naissance la tétraphénylméline; de plus, une molécule de sulfocyanate de phényle, réagissant sur deux de phénylcyanamide, en fournissent une de triphénylthiamméline.

Le rendement de cette dernière base laisse à désirer. Elle est soluble dans la potasse caustique d'où l'acide carbonique et l'acide acétique la précipitent sous forme de flocons blancs. Elle fond à 238°. Elle est très peu soluble dans l'alcool même chaud, au contraire assez soluble dans le chloroforme, d'où elle cristallise par évaporation en lamelles. Son chlorhydrate est caractéristique. Il se précipite en lames quadratiques, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à la base dissoute dans l'alcool. Le sulfate est en petites aiguilles peu solubles dans l'alcool, plus solubles cependant que le chlorhydrate.

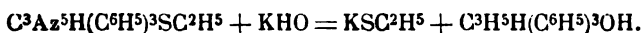
Cette substance fonctionne non seulement comme base, mais aussi comme acide faible; on explique la production de ces pro-

propriétés acides par la transformation du groupe $\begin{array}{c} \text{AzH} \\ | \\ \text{CS} \\ | \\ \text{AzR} \end{array}$ de la sulfo-urée

dans le groupe $\begin{array}{c} \text{Az} \\ || \\ \text{C} - \text{SH} \\ | \\ \text{AzR} \end{array}$ qui existe dans la thiamméline.

Chauffée avec le bromure d'éthyle et l'alcool en vase clos pendant deux heures à 100°, elle se dissout; par refroidissement, il se forme une abondante cristallisation de bromhydrate de mercaptide $\text{C}^3\text{Az}^5\text{H}(\text{C}^6\text{H}^3)^3\text{SC}^2\text{H}^5\text{HBr}$.

Quand on fait bouillir ce sel au réfrigérant ascendant avec une lessive alcoolique de potasse, et qu'on ajoute ensuite de l'acide acétique, il se dégage du mercaptan et il se forme un précipité floconneux de triphénylamméline, d'après l'équation :



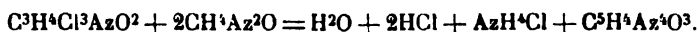
Ce nouveau corps est très peu soluble dans l'alcool, assez au contraire dans le chloroforme; il fond à 275°. Son chlorhydrate est à peu près insoluble dans l'eau à chaud comme à froid; il est suffisamment soluble dans l'alcool pour qu'on puisse l'y faire cristalliser.

Cette triphénylamméline peut aussi être préparée à l'aide de la tétraphénylmélatamine, par remplacement de AzHC^6H^3 par OH, ou ce qui revient au même, de AzC^6H^3 par O : il suffit de la traiter par de l'acide chlorhydrique concentré et fumant en tube scellé à 140°. Si l'on portait la température à 150-160°, la triphénylamméline qui se forme serait transformée en un acide qui fond à 285-289°.

Triphénylmélatamine. — Si l'on traite le mercaptide, obtenu par l'action du bromure d'éthyle sur la triphénylthiamméline, par l'ammoniaque alcoolique, le groupe SH se remplace par un groupe amidogène. A l'ouverture du tube chauffé à 100° durant plusieurs heures, il se manifeste une vive odeur de mercaptan, le liquide alcalin contient un abondant précipité en aiguilles microscopiques, solubles dans l'alcool et fondant à 185-188°. Le chlorhydrate et le chloroplatinate en sont très solubles; le sulfate se purifie assez aisément.

Cette combinaison est différente des trois triphénylmélatamines déjà connues. La normale fond à 288° et n'a aucun caractère basique; la triphénylisomélatamine fond à 185°, se dissout dans l'acide chlorhydrique et donne un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, ce que ne fait pas la nouvelle combinaison; la triphénylmélatamine asy-

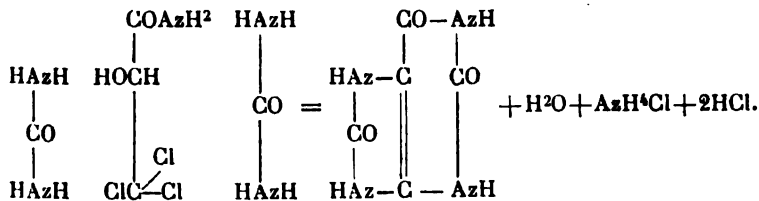
trichlorolactique et d'urée, dans les rapports exigés par l'équation



Cette réaction, qui fournit encore une grande quantité d'acide cyanurique, permet d'obtenir 15 0/0 de la quantité d'acide urique correspondant à l'équation précédente.

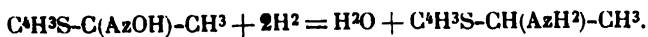
On peut isoler l'acide urique du produit complexe de la réaction, en opérant comme il suit : la masse fondue est reprise par l'eau alcaline et additionnée d'un excès de sel ammoniac et d'ammoniaque, puis précipitée par un mélange de mixture magnésienne et de nitrate d'argent ammoniacal. Le précipité est lavé à l'eau ammoniacale, décomposé à chaud par le sulfure de sodium ou de potassium, et la solution alcaline d'acide urique ainsi obtenue est soumise encore une fois à la précipitation par le mélange du nitrate d'argent ammoniacal et de mixture magnésienne. Le précipité argentique, décomposé par le sulfure de sodium, fournit une solution d'urate de sodium encore assez fortement colorée : on précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide encore impur est mis en suspension dans l'eau et traité par l'amalgame de sodium jusqu'à dissolution complète ; on détruit ainsi presque toutes les impuretés, et on obtient de l'urate de sodium presque incolore ; on précipite par l'acide chlorhydrique, et on fait enfin subir à l'acide urique une dernière purification, consistant à le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré et à le reprécipiter par l'eau.

Cette synthèse de l'acide urique conduit à la formule de structure de Medicus, dont l'exactitude a d'ailleurs été magistralement démontrée par les travaux de Fischer sur les dérivés méthylés de l'acide urique. On peut en effet la représenter par l'équation :



AD. F.

Sur la thiénéthylamine ; H. GOLDSCHMIDT et W. SCHULTHESS ; (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1700). — La thiénéthylamine prend naissance par l'hydrogénation de l'acéto-thiënoxime, suivant l'équation :



On emploie comme agent réducteur l'amalgame de sodium à 2,5 0/0, en présence d'acide acétique et d'alcool : l'opération doit être faite à une température inférieure à 0°. Lorsque la réduction est terminée, on alcalinise le produit; on le soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, et on épuise par l'éther le liquide distillé. Le résidu de l'évaporation de l'éther est enfin soumis à la distillation fractionnée.

La thiéthyamine C^6H^9SAz est un liquide incolore, bouillant à 185-187°, soluble dans l'eau, insoluble dans les alcalis. Elle attire l'acide carbonique de l'air pour fournir une masse cireuse. Évaporée avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose. Elle fournit, par contre, un *acétate* $C^6H^9SAz.C^2H^4O^2$, qui cristallise en longues aiguilles incolores, très solubles dans l'eau.

Traitée par le chlorure de benzoyle en présence d'éther, elle donne de longues aiguilles fusibles à 95°, qui fournissent avec l'isatine et l'acide sulfurique une coloration d'un rouge violacé. AD. F.

Sur les dérivés du propylthiophène normal et sur quelques acides glyoxyliques de la série du thiophène; H. RUFFI (D. ch. G., t. 20, p. 1740-1751). —

On sait que l'oxydation de l'éthylbenzine fournit exclusivement de l'acide benzoïque, tandis que l'oxydation de l'éthylthiophène donne surtout de l'acide thiénylglyoxylique. Il semblait donc *a priori* que l'oxydation du propylthiophène dût fournir un mélange des deux acides $C^4H^3S.CH^3.CO.CO^2H$ et $C^4H^3S-CO-CO-CO^2H$. L'expérience, variée de toutes les façons possibles, n'a fourni en réalité qu'un seul produit, l'acide α -thiophénique.

Monobromopropylthiophène $C^4H^2BrS.C^3H^7$. — Le propylthiophène est agité avec un molécule de brome en solution aqueuse : l'huile brune ainsi obtenue est soumise à l'ébullition pendant une demi-heure avec de la potasse alcoolique, puis distillée dans un courant de vapeur d'eau. On obtient finalement un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, et bouillant à 189°.

Dibromopropylthiophène $C^4HBr^2S.C^3H^7$. — Même préparation avec une proportion double de brome : huile jaune clair, d'odeur agréable, bouillant à 248°.

Traité directement par le brome, le dibromopropylthiophène donne un abondant dégagement d'acide bromhydrique et se convertit en une masse cristalline, fusible à 113°, qui n'est autre que le tétrabromothiophène C^4Br^4S .

Dinitropropylthiophène $C^4H(AzO^2)^2S.C^3H^7$. — On fait passer dans de l'acide nitrique fumant un courant d'air chargé de vapeurs

de propylthiophène; l'acide se colore en bleu, puis en noir; on verse dans l'eau et on épuise par l'éther; ce dernier liquide est enfin évaporé et le résidu soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; il passe un liquide huileux, jaunâtre, incristallisable, répondant à la formule ci-dessus.

Une solution alcoolique de propyldinitrothiophène, donne, avec une trace de potasse, une magnifique coloration bleue, qui disparaît par un excès de potasse: avec l'acide sulfurique, elle donne une coloration rouge.

Mono-iodopropylthiophène $C^4H^2I.S.C^3H^7$. — Même préparation que pour l'iodothiophène. Liquide huileux, jaunâtre, qui se colore rapidement en rouge.

Acide propylthiophénique $C^4H^2S(C^3H^7)CO^2H$. — On chauffe au bain de sel un mélange d'iodopropylthiophène (20^{gr}), d'éther chlorocarbonique (10^{gr}) et d'amalgame de sodium à 1 0/0 (500^{gr}) jusqu'à consistance pâteuse; on soumet le produit à la distillation dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'éther du nouvel acide, tandis que le sel sodique reste dans le résidu et peut en être extrait par épuisement à l'eau bouillante. L'acide lui-même cristallise en fines aiguilles ou en lamelles fusibles à 57°.

Acéto-propylthiénone $C^4H^2S(C^3H^7)(CO.CH^3)$. — Une solution de propylthiophène dans l'éther de pétrole est mélangée de chlorure d'acétyle, puis additionnée de chlorure d'aluminium. Lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on traite le produit par l'eau glacée, puis on le soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. On obtient finalement un liquide huileux, jaune, bouillant à 255° (non corr.).

Traité à la température du bain-marie par un mélange d'acétate de sodium et de chlorhydrate de phénylhydrazine, ce composé fournit une masse cristalline, fusible à 60°, soluble dans l'éther, et ayant pour formule $C^4H^2S(C^3H^7)(C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown Az^2H.C^6H^5 \end{smallmatrix})$.

Chauffée dans un appareil à reflux avec une solution alcoolique d'hydroxylamine, l'acétopropylthiénone se convertit en fines aiguilles qui, après cristallisation dans l'éther, fondent à 55°, et répondent à la formule $C^4H^2S(C^3H^7)(C \begin{smallmatrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown AzOH \end{smallmatrix})$.

Acide propylthiénoglyoxylique $C^4H^2S(C^3H^7)(CO.CO^2H)$. — Ce corps prend naissance lorsqu'on traite à froid la propylacétothiénone (8^{gr}) par une solution alcaline de permanganate (H^2O , 2000^{gr}; MnO^2K , 15^{gr}; KOH , 6^{gr}). L'oxydation terminée, on filtre, on acidule et on épuise par l'éther. On purifie par dissolution dans l'ammo-

niaque, lavage de la solution alcaline à l'éther, enfin précipitation par l'acide chlorhydrique. Masse cristalline peu soluble.

Thioxène 1.4. — Ce composé ne peut être obtenu synthétiquement qu'au prix d'assez grandes difficultés. Le seul procédé qui ait permis de l'obtenir est la réaction de Fittig : action de l'iodure de méthyle sur l'iodothiétolène 1.4 en présence du sodium. Or, cette méthode, qui donne d'excellents résultats quand on l'applique avec l'iodure d'éthyle et ses homologues supérieurs, paraît au premier abord ne donner lieu à aucune réaction avec l'iodure de méthyle ; mais si l'on abandonne à lui-même le mélange des corps mis en expérience, on voit la réaction se produire subitement au bout d'un mois, en donnant naissance au thioxène cherché.

Acide α -méthyl-thiénylglyoxylique $C^4H^2S(CH^3)(CO.CO^2H)$. — Cet acide se produit par l'oxydation de la méthylacétothiétone correspondante au moyen d'une solution alcaline de permanganate de potassium. Il se présente en cristaux fusibles à 80° .

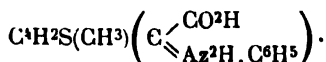
Le sel d'argent $C^4H^2S(CH^3)(CO.CO^2Ag)$ s'obtient par double décomposition sous la forme d'un précipité peu soluble.

Les sels de calcium $[C^4H^2S(CH^3)(CO.CO^2)]^2Ca + 2H^2O$ et de baryum $[C^4H^2S(CH^3)(CO.CO^2)]^2Ba + 1/4 H^2O$ cristallisent en aiguilles brillantes.

Acide α - β -méthylthiénylglyoxylique. — Même préparation que pour le composé précédent. Longues aiguilles qui fondent à 142° , et qui commencent à se sublimer à la température ordinaire.

Traité par une solution alcoolique d'hydroxylamine à la température du bain-marie, il se transforme en aiguilles incolores, fusibles à 104° , ayant pour composition $C^4H^2S(CH^3)(C \begin{smallmatrix} \swarrow CO^2H \\ \searrow AzOH \end{smallmatrix})$.

Traité à froid par le chlorhydrate de phénylhydrazine, il fournit des cristaux fusibles à 141° , répondant à la formule



Acide α -diméthylthiénylglyoxylique $C^4HS(CH^3)_2(COCO^2H)_{(g)}$. —

Le thioxène 1.4 est traité par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium, et l'acétone ainsi obtenue soumise à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline. Le produit de l'oxydation est un mélange de deux acides : l'un, cristallisé en aiguilles fusibles à 106° n'a pas été étudié ; l'autre, huileux, répond à la formule ci-dessus, comme l'indique l'analyse de ses sels de calcium et d'argent.

AD. F.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 NOVEMBRE 1887.

Présidence de M. SILVA.

Est nommé membre résidant : M. BOULZOUREANO.

Sont proposés comme membres non résidents :

M. A. THÉSÉE, pharmacien à Lesneven (Finistère), présenté par MM. E. ALLARY et TH. SCHNEIDER.

M. BARTHE, docteur en médecine, pharmacien aide-major de première classe à l'hôpital militaire de Nancy, présenté par MM. HALLER et HANRIOT.

M. KLOBBE, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy, présenté par MM. HALLER et HANRIOT.

M. A. COMBES présente à la Société une série de dérivés métalliques de l'acétylacétone qui s'obtiennent par l'action directe de ce corps sur les sels métalliques; il a ainsi préparé les acétylacétonates de sodium, magnésium, aluminium, cobalt, fer, cuivre et uranium; tous ces composés sont parfaitement cristallisés et répondent à la formule générale : $(C^5H^7O^2)^nA$. A étant un radical métallique n . Il résulte de ses expériences que tous les carbonates et acétates sont décomposés, le chlorure cuivrique lui-même, traité par l'acétylacétone, donne un précipité cristallin d'acétylacétonate de cuivre. Tout se passe donc comme dans le cas d'un acide monobasique, mais si on vient à remplacer un hydrogène du chaînon central par un groupe méthyle, la méthylacétylacétone jouit encore des mêmes propriétés, l'éther *acétylacétylacétique* possède également ces réactions avec plus d'énergie encore. M. Combes se propose de continuer cette étude en comparant les composés renfermant les groupes fonctionnels $(CO-CH^2-CO)$, $(CAz-CH^2-CO)$, $CA_2-CH^2-CA_2$, etc.

M. MAQUENNE, supposant que la mannite et la dulcite peuvent dériver du même hexane, a comparé entre eux certains dérivés de l'acide mucique et de l'acide saccharique. L'anhydride acétique, en présence de chlorure de zinc, convertit ce dernier en lactone diacétylsaccharique, tandis que l'acide mucique donne un dérivé tétracétylé. Enfin il a constaté que l'acide saccharique et l'acide

mucique précipitent par la phénylhydrazine en présence d'acétate de sodium.

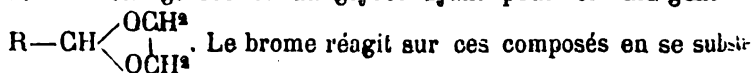
M. FRIEDEL présente une note de M. Maurice DELACRE sur les dérivés chlorés des éthers acétiques obtenus par l'action des alcools sur les chlorures d'acétyle chlorés, et fait ressortir des relations simples entre les points d'ébullition de ces éthers.

M. MOISSAN rappelle le dispositif qu'il a employé pour préparer le fluor, et en déduit l'explication de quelques anomalies qu'il a rencontrées dans cette préparation. Lorsque l'on électrolyse de l'eau dans le même appareil, on trouve à chaque pôle un mélange d'oxygène et d'hydrogène en proportions variables, une certaine partie du courant passant par l'enveloppe de platine. Dans la décomposition de l'acide fluorhydrique, le fluor et l'hydrogène mis en présence se recombinaient immédiatement, ce qui explique la faiblesse des rendements. Si l'on soumet à l'électrolyse le fluorhydrate de fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique, il se forme sur l'enveloppe de platine une gaine isolante de cristaux ayant pour formule $KFl, 3HF$, et les rendements sont meilleurs. Le fluor attaque le platine à 200-250°, en donnant un fluorure sous forme d'une poudre rouge marron, qui se décompose au rouge en fluor et platine cristallisé. Le fluorure de platine décompose l'eau en donnant de l'acide fluorhydrique et un oxyde de platine hydraté, ce qui explique pourquoi le fluorure de platine n'a pu être obtenu par voie humide.

M. BÉHAL annonce que le caprylidène qu'il a obtenu avec l'aldéhyde caprylique est isomérique avec le caprylidène de Limpricht et Rubien. En effet, ce dernier corps (obtenu avec le caprylène) ne possède pas la fonction acétylénique, mais se combine avec le bichlorure de mercure. Hydraté, il a donné naissance au méthylhexylcarbonyle, probablement mélangé d'un peu d'éthylamylcarbonyle, comme semble l'indiquer le point d'ébullition situé vers 167-168° au lieu de 171°. La présence du méthylhexylcarbonyle a été démontrée par sa combinaison bisulfite.

M. Béhal rappelle que l'éthylpropylacétylène, qu'il avait annoncé précédemment avoir découvert, a déjà été étudié par M. Bruylants.

M. LOCHERT a étudié quelques combinaisons des aldéhydes de la série grasse et du glycol ayant pour formule générale



aux atomes d'hydrogène du radical R. L'acide bromhydrique formé semble pouvoir s'unir avec ces bromures en donnant des corps visqueux et insolubles dans l'eau.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 148. — Recherches sur l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale; par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Nous avons entrepris d'étudier l'émission de l'ammoniaque par la terre végétale, question d'un grand intérêt pour la connaissance des apports réels fournis par l'atmosphère. Nos résultats s'appliquent essentiellement aux terres argileuses de l'ordre des terres cultivées qui couvrent les plateaux supérieurs des environs de Paris. Ce mot *terre* désigne des choses trop multiples et trop dissimilaires pour qu'il ne soit pas nécessaire d'en préciser la définition. Nos échantillons, d'ailleurs, n'ont subi ni lavages spéciaux, ni traitements de laboratoire préliminaires, susceptibles d'en altérer la composition.

Nous avons examiné d'abord l'émission de l'ammoniaque sur des échantillons de terre superficielle et de terre plus profonde, au moment de la prise d'échantillon, puis durant les premiers jours de sa conservation.

Nous avons également étudié sur place l'émission de l'ammoniaque par un sol gazonné couvert de végétation, comparativement avec l'ammoniaque apportée par l'air atmosphérique, sur le même point et dans les mêmes circonstances.

- | | | |
|-----|--|-------|
| (1) | 1 kilogramme de terre, prise à la surface, après une série de jours de pluie, a cédé à un courant d'air en | mgr |
| | une heure, azote ammoniacal..... | 0,012 |
| (2) | 1 kilogramme de terre prise à 0 ^m ,25 de profondeur, etc... | 0,035 |

Il paraît donc que, sur ce point, la couche superficielle mouillée par la pluie avait perdu au contact de l'air quelque peu de l'ammoniaque libre contenue dans la terre plus profonde, loin d'en avoir emprunté une dose excédante à l'atmosphère.

- | | | |
|-----|---|-------|
| (3) | 1 kilogramme de terre superficielle, étalée en couche mince | mgr |
| | après la pluie, a émis en vase clos, en quinze jours.. | 0,035 |
| (4) | 1 kilogramme de terre profonde, par le même traitement.. | 0,056 |
| (5) | Avec une autre terre superficielle, { en deux jours.... | 0,12 |
| | après sécheresse, on a obtenu { en un mois | 0,36 |
| | | 0,14 |
| (6) | Avec une terre profonde..... { en quinze jours .. | 0,42 |
| | | 0,55 |

L'émission continue donc pendant la conservation de la terre.

D'autres expériences ont montré que cette émission est accrue par l'addition de l'eau et du carbonate de chaux, comme on pouvait s'y attendre.

Ces expériences manifestent et précisent la propriété que la terre végétale possède d'émettre spontanément de l'ammoniaque, en raison de la décomposition lente, mais nécessaire, des composés amidés et ammoniacaux qu'elle renferme, sous l'influence des actions purement chimiques dues à l'eau, aux carbonates terreux, et sans doute aussi sous l'influence des actions physiologiques attribuables aux fermentations, aux microbes, à la végétation proprement dite; toutes causes agissant continuellement dans la nature. Cette émission résulte en majeure partie de réactions non réversibles, c'est-à-dire non susceptibles d'être limitées par un équilibre résultant d'actions chimiques inverses.

Au début il n'existait pas d'ammoniaque dans l'atmosphère ambiante contenue au sein des flacons et vases clos renfermant ces terres; mais les expériences montrent que l'ammoniaque a pu s'y former en très petite dose, sans être réabsorbée par la terre et à mesure, du moins en totalité; 10 litres de l'air prenant ainsi, dans un flacon de ce genre, en quinze jours, 0^m^m^m 0,035 d'azote ammoniacal. La présence de traces d'ammoniaque dans l'atmosphère ambiante n'empêche donc pas la formation de cet alcali dans la terre. On ne comprendrait pas d'ailleurs qu'elle l'empêchât, étant donnée la nature non réversible de plusieurs des réactions qui engendrent cet alcali. Tout au plus pourrait-il arriver qu'une portion de l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère ambiante se combinât de son côté à certains principes de la terre, distincts de ceux qui en émettent; les deux phénomènes étant en partie indépendants l'un de l'autre, à cause du défaut d'homogénéité de la masse.

Examinons maintenant jusqu'à quel point ces résultats sont applicables à une terre couverte de végétation. Ce genre d'expériences est lent et délicat. Cependant les résultats obtenus nous semblent autoriser certaines conclusions conformes, d'ailleurs, aux faits et aux déductions précédentes. Au milieu d'une petite prairie couverte de gazon, on a déposé deux supports pareils, s'élevant un peu au-dessus de l'herbe et portant chacun une petite capsule à fond plat, renfermant un volume connu d'acide sulfurique titré très étendu. L'un des supports a été abandonné à l'air libre, avec la précaution de recouvrir la capsule la nuit et en temps de pluie, et d'y remplacer à mesure l'eau évaporée.

L'autre support a été recouvert d'un vase de grès verni de 0^m,40 de diamètre, fortement appliqué sur la terre, de façon que ses bords enfoncés à une certaine profondeur isolassent, aussi bien que possible, le sol sous-jacent et l'herbe qui le couvrait de l'atmosphère extérieure.

Par ces dispositions, on pouvait comparer l'ammoniaque émise dans un espace confiné, par un sol couvert de végétation, avec l'ammoniaque susceptible d'être fournie à ce même sol par l'atmosphère illimitée, pendant une période de temps et dans des conditions de température pareilles. Seulement il convient de ne pas trop prolonger la première expérience, afin d'éviter les effets dus à l'étiollement des plantes, qui risque de se produire au bout de quelques jours.

Nous remarquerons que l'azote ne doit pas être estimé d'après la perte du titre de la liqueur acide, à cause des poussières, mais par le dosage de l'ammoniaque obtenue en la distillant avec de la magnésie.

Voici le poids d'azote ammoniacal, obtenu dans les expériences faites simultanément deux à deux (octobre 1886) :

	Air libre.	Atmosphère confinée.
	^{mgr}	^{mgr}
Premier essai : durée totale sept jours.....	0,068	0,033
Deuxième essai : fait à la suite du premier;		
durée dix-huit jours.....	0,035	0,12

Ainsi l'ammoniaque cédée à l'acide par l'atmosphère illimitée a varié d'une expérience à l'autre sur le même point, et elle a été moindre dans la seconde que dans la première, malgré sa durée plus que double. Il n'y a donc pas proportionnalité nécessaire entre la durée du contact d'une même terre avec l'atmosphère et la dose d'ammoniaque que celui-ci est susceptible de lui apporter; ce qui montre qu'un tel apport n'a pas lieu en vertu d'une tension régulière, et à peu près uniforme en tout temps, de l'ammoniaque diffusée dans l'atmosphère illimitée. Il est facile de concevoir qu'il varie suivant les conditions incessamment variables des mouvements de celle-ci et des phénomènes météorologiques dont elle est le siège.

Au contraire, dans une atmosphère confinée, la dose d'ammoniaque cédée à l'acide, c'est-à-dire l'émission de l'ammoniaque par la terre couverte de végétation, s'est accrue avec le temps, ainsi qu'on pouvait d'ailleurs s'y attendre. Cet accroissement, dû aux réactions qui se produisent dans une même masse de terre, a lieu

avec la régularité d'une action naturelle, dont les conditions varient peu.

Comparons maintenant les apports ammoniacaux de l'atmosphère illimitée, aux émissions faites par le sol gazonné. Il convient d'observer d'abord que l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère libre, située au-dessus du gazon et absorbable par l'acide sulfurique, provient, au moins pour une portion, du sol gazonné lui-même. Or, dans les essais précédents, les apports d'ammoniaque dus à l'atmosphère ont surpassé l'émission de cet alcali par le sol, lors de la première série; tandis que l'émission a surpassé au contraire les apports dans la seconde série. Si l'origine de l'ammoniaque trouvée dans l'atmosphère superposée vient en partie des régions plus lointaines dans le premier cas; dans le second, l'émission de cet alcali par la terre gazonnée pourrait suffire, à la rigueur, pour en expliquer la présence dans l'atmosphère voisine.

La même observation s'applique à l'ammoniaque relativement abondante contenue dans les rosées: elle vient en partie du sol; au même titre d'ailleurs que l'ammoniaque des brouillards et des neiges condensés à la surface des villes tire surtout son origine des vapeurs émises par les habitations humaines. En tout cas, dans nos expériences, il n'y a pas eu corrélation nécessaire entre la tension variable de l'ammoniaque, au sein d'une atmosphère illimitée, et l'émission de cet alcali par le sol gazonné; les deux actions, en fait, se sont exercées indépendamment l'une de l'autre; on pouvait prévoir d'ailleurs qu'il en serait ainsi, en raison de l'indépendance théorique des causes qui déterminent chacune de ces actions.

N° 449. — Recherches sur le drainage; par M. BERTHELOT.

Dans le cours des études relatives à la fixation de l'azote par la terre végétale, études poursuivies depuis plusieurs années à la Station de chimie végétale de Meudon, j'ai été amené à comparer les apports en azote combiné, dus à la pluie et à l'atmosphère, avec les déperditions produites par les eaux de drainage. Mes expériences manifestent un résultat fort important, à savoir que :

Les eaux de drainage, provenant de la pluie, enlèvent au sol une dose d'azote combiné très supérieure à celle que l'atmosphère et spécialement l'eau pluviale peuvent lui apporter.

La démonstration, dans mes expériences, prend un caractère de netteté complète, parce que j'opère sur une masse de terre limitée, de dimensions rigoureusement connues, et renfermée

dans un pot qui la met à l'abri des infiltrations illimitées du sol environnant, ainsi que des pertes ou gains mal définis qui pourraient en résulter. J'ai opéré aussi en présence de la végétation; condition qui rend les résultats plus variés. Enfin, j'ai employé tantôt une terre renfermant ses nitrates naturels, tantôt une terre dépouillée de ses nitrates par lessivage, au début des expériences.

De la terre végétale a été prise dans une prairie, séchée à l'air libre sous un hangar, tamisée de façon à la débarrasser des cailloux et des débris végétaux apparents; puis on a placé 56 kilogrammes, renfermant 5 kilogrammes d'eau et 51 kilogrammes de terre sèche (à 110°), dans un grand pot de grès verni, percé de trous à sa partie inférieure, de façon à permettre l'écoulement des eaux de drainage; lesquelles étaient récoltées au-dessous et analysées immédiatement, parallèlement avec la pluie dont elles provenaient. De petites pierres siliceuses, placées au-dessus des trous, favorisaient le drainage. La terre occupait une épaisseur de 50 centimètres environ et sa surface supérieure était de 1520 centimètres carrés. La terre contenait au début 0^r,380 d'azote nitrique. A la fin, la proportion de l'eau s'élevait à 8^r,8; celle de l'azote nitrique contenu dans la terre à 0^r,854. L'expérience a duré du 24 mai au 20 novembre 1886.

La terre a reçu 51^{lit},7 d'eau pluviale; cette eau renfermait, d'après analyses :

Azote ammoniacal	0 ^r ,048	} 0 ^r ,061
Azote nitrique	0,013	
L'azote organique, apporté par la pluie, porterait ce chiffre vers	0,074	

L'azote ammoniacal gazeux apporté par l'atmosphère, dans le même temps et au même point de la prairie, sur une surface égale d'acide sulfurique étendu, s'élevait à 0^r,048. La terre en a certainement absorbé moins; en ajoutant ce chiffre aux apports de la pluie, nous attribuons donc une valeur exagérée aux apports de l'azote combiné venant de l'atmosphère, soit 0^r,122.

Pendant le même temps, on a recueilli, avec ce pot, des eaux de drainage, occupant un volume de 14^{lit},8. Près des deux tiers de l'eau pluviale avaient donc été évaporés: 3^r,8 ayant été retenus par le sol. L'eau recueillie renfermait, sous forme de nitrates :

Azote nitrique..... 0^r,674

dose comparable à celle que le sol avait retenue (0^r,853).

L'azote ammoniacal et l'azote organique n'ont pas été dosés dans les drainages; mais des essais spéciaux ont montré que la

dose en est faible, comme on le sait d'ailleurs des eaux de drainage en général. En tout cas, cette dose ne pourrait qu'augmenter celle de l'azote perdu par drainage.

D'après ces données, l'azote ainsi perdu par drainage est presque décuple de l'azote combiné apporté par la pluie, et six fois aussi considérable que l'azote combiné, susceptible d'être fourni par l'atmosphère, tant sous forme gazeuse que dans les eaux pluviales. Rappelons que les 51 kilogrammes de la terre du pot, dans cette expérience, avaient fixé 12^r,85 d'azote : principalement à l'état d'azote organique, ainsi qu'il a été dit ailleurs.

Dans cet essai, les nitrates entraînés par le drainage préexistaient en partie (0^r,380) dans la terre, au début de l'expérience; une autre partie, soit 1^r,134 s'y étant formée pendant sa durée. Pour mieux distinguer ces deux effets, on a fait l'expérience suivante :

58^{kg},2 de la même terre, contenant 54^{kg},4 de terre sèche, ont été placés dans un pot pareil, avec cette différence que la terre avait été épuisée de nitrates par un lessivage prolongé à l'eau froide. L'expérience a été simultanée avec la précédente et conduite de même.

La pluie a fourni, azote (ammoniacal, nitrique, organique)....	0 ^{gr} ,074
L'atmosphère, sous forme de gaz ammoniac, au maximum....	0,018

Or, l'eau de drainage (19^{lit},36) a entraîné : azote nitrique 0^r,198; dose fort supérieure aux apports précédents; tandis que la terre fixait pour son propre compte 33^r,15 d'azote organique.

Voici maintenant deux expériences faites avec le concours de la végétation :

Le pot contenait 55 kilogrammes de terre, soit 50 kilogrammes terre sèche et 5 kilogrammes eau. Cette terre renfermait 0^r,373 d'azote nitrique au début. A la fin, l'eau s'élevait à 7^{kg},7; l'azote nitrique à 0^r,037.

Vingt petits pieds d'amarante ont été repiqués, le 24 mai, dans le pot, puis enlevés successivement, au fur et à mesure de leur développement, jusqu'au 9 octobre, époque à laquelle le dernier pied pesait 123 grammes. La surface de ce pot était de 1661 centimètres carrés. La durée totale a été la même que pour les précédentes.

Il a reçu 56^{lit},5 d'eau pluviale, contenant :

Azote ammoniacal	0 ^{gr} ,052	} 0 ^{gr} ,066
Azote nitrique	0,014	
L'azote organique porterait ce chiffre à....	0,080	

L'azote ammoniacal gazeux fourni par l'atmosphère est, au maximum, 0^{sr},053.

Or, les eaux de drainage recueillies s'élevaient à 14^{lit},57; elles contenaient :

Azote nitrique 0^{sr},403

Cette dose est cinq fois aussi forte que celle des apports pluviaux, et triple des apports atmosphériques possibles.

Si l'on compare ces résultats avec ceux de la première expérience, on voit que la présence de la végétation a diminué la perte d'azote par drainage; non pas tant en diminuant la dose d'eau recueillie (14^{lit},6 pour une surface de 1661 centimètres carrés, au lieu de 14^{lit},8 pour une surface un peu moindre de 1520^{cm}) qu'en utilisant ces nitrates pour son propre développement. En effet la terre n'en renfermait plus que 0^{sr},037.

La même observation s'applique à la fixation de l'azote sur cette terre; fixation réelle, car elle s'est élevée à 4^{sr},63, mais moindre que pour la terre nue (12^{sr},85). La végétation a donc consommé, dans ce cas, une portion de l'azote fixé, mais sans tout employer : ce point a été déjà examiné ailleurs.

Des résultats pareils ont été observés dans un essai, où l'on a produit la végétation sur une terre privée au début de nitrates par lessivage à froid.

Les eaux pluviales ont apporté : azote combiné 0^{sr},075.

L'azote ammoniacal gazeux fourni par l'atmosphère serait au maximum : 0^{sr},051.

D'autre part, les eaux de drainage (15^{lit},13) ont enlevé :

Azote nitrique 0^{sr},171

Ce chiffre est triple de l'azote fourni par la pluie; une fois et demie aussi considérable que les apports totaux de l'atmosphère.

Ici encore la végétation a dépouillé la terre des nitrates, sans en accumuler dans les plantes; et celles-ci ont consommé une partie de l'azote fixé sur la terre. En effet, la terre a fixé 7^{sr},51 d'azote, au lieu de 33^{sr},15 fixés sans végétation dans l'expérience parallèle.

Dans un 5^e essai, pareil au précédent, l'azote combiné de la pluie montait à 0^{sr},068.

L'azote ammoniacal gazeux fourni par l'atmosphère, au maximum : 0,046.

Les eaux de drainage recueillies ont enlevé en azote nitrique : 0^{sr},164.

Le gain de la terre en azote était de 7^{gr},17.

Ces résultats sont donc tout à fait pareils aux précédents.

D'après les nombres qui précédent, l'eau de pluie qui a arrosé les pots (mai à novembre) contenait en moyenne par litre 0^{gr},93 d'azote ammoniacal et 0^{gr},24 d'azote nitrique, plus 0^{gr},24 environ d'azote organique : en tout 1^{gr},17 d'azote combiné; tandis que l'eau de drainage renfermait en azote nitrique, lequel y représente presque tout l'azote combiné, par litre :

1.....	45,6 terre non lavée à l'avance.....	} sans végétation.
2.....	10,2 terre épuisée de nitrates à l'avance....	
3.....	27,6 terre non lavée.....	} avec végétation clairsemée.
4.....	11,3 terre lavée.....	
5.....	9,6 terre lavée.....	

Ces résultats s'accordent avec la grande richesse des eaux de drainage en nitrates, constatée par tous les analystes, par exemple dans l'*Annuaire de l'observatoire de Montsouris* pour 1884, p. 408.

Par litre d'eau en moyenne :

	Azote nitrique.	Azote combiné.
	^{mgr}	^{mgr}
Drain d'Asnières	24,4	25,6
Drain des Cases.....	27,1	26,3
Drain d'Épinay.....	22,1	23,2
Drain du moulin de Cage.....	19,1	20,3

Dans certaines eaux de puits cités dans le même ouvrage, l'azote nitrique s'est élevé à

Asnières.....	^{mgr} 27
Sol de Gennevilliers.....	20
Chalvet.....	34,5
Bois-Colombes.....	73,1

On peut encore arriver au même résultat avec des nombres trouvés à Rothamsted par M. Warington. Un litre d'eau de pluie contenait en cet endroit, comme quantités moyennes de l'année :

Azote ammoniacal.....	^{mgr} 0,35	} en tout....	^{mgr} 0,63;
Azote nitrique.....	0,14		
Azote organique.....	0,14		

tandis qu'un litre d'eau de drainage, ayant traversé un sol non cultivé, renfermait 11^{mgr}, 9 d'azote nitrique et 12^{mgr},5 d'azote combiné total,

L'influence de la végétation clairsemée dans trois de mes expériences n'a été suffisante, ni pour empêcher la perte d'azote combiné par drainage, ni pour s'opposer au gain d'azote fait par la terre; bien qu'elle ait agi pour diminuer ce gain et qu'elle ait épuisé la terre de nitrates. Mais il pourrait en être autrement si la terre était complètement recouverte par une végétation active, celle-ci évaporant, comme on sait, les eaux pluviales, de façon à arrêter plus ou moins complètement l'écoulement des eaux de drainage et consommant en même temps, en tout ou en partie, l'azote organique, préexistant ou fixé par la terre. Il est facile de réaliser à cet égard tous les phénomènes intermédiaires.

Désirant entrer davantage dans le détail des apports et des pertes correspondantes à chaque pluie notable, envisagée individuellement, nous avons exécuté deux nouvelles séries d'expériences en 1887. Ces deux séries étant toutes pareilles sous ce rapport, nous nous bornerons à donner le détail d'une seule.

Le pot était en porcelaine de Sèvres vernie; sa surface, 1550 centimètres carrés. Il renfermait 55 kilogrammes de terre végétale, représentant 45 kilogrammes de terre sèche. L'udomètre juxtaposé avait une surface de 706 centimètres carrés. Voici les résultats obtenus, rapportés à une surface de 1 mètre carré. Toutes les analyses ont eu lieu dans les quarante-huit heures qui suivaient la pluie, toujours dans la belle saison.

Dates.	Eau de pluie.			Eau de drainage.	
	Quantité recueillie.	Azote ammoniacal.	Azote nitrique.	Quantité recueillie.	Azote nitrique.
3 juin.....	31,87	^{gr} 0,0840 (?)	^{gr} 0,0070	9,36	^{gr} 0,229
26 juin.....	21,96	0,0050	0,0076	3,61	6,303
22 juillet.....	49,58	0,0298	0,0098	12,91	0,840
31 juillet.....	33,29	0,0133	0,0089	12,91	0,970
19 août.....	47,96	0,0326	0,0070	26,77	2,018
15 septembre..	27,48	0,0098	0,0068	6,45	0,418
7 octobre....	20,54	0,0186	0,0088	11,10	0,462
	232,68	0,1431	0,0554	83,11	5,240
Azote total.....		0,1985			

Un litre d'eau de pluie contenait en moyenne,

Azote ammoniacal.....	0,62 ^{mgr}	} 0,86 ^{mgr}
Azote nitrique.....	0,24	

Le premier chiffre plus faible d'un tiers que l'année précédente, mais du même ordre de grandeur,

Un litre d'eau de drainage renfermait 0^{re},063 d'azote nitrique, dose supérieure à celle des essais précédents.

D'après ces nombres, l'azote éliminé par drainage a été de 24 à 26 fois aussi considérable que l'azote apporté par la pluie. Dans tous les couples d'analyses faits sur une même pluie sans exception, on observe un excès analogue ; quoique le rapport ait varié depuis 5 : 1 jusqu'à 50 : 1, comme limites extrêmes. Ces oscillations dépendent de diverses circonstances, telles que la dose des nitrates, le degré de porosité et la répartition de l'humidité et des nitrates dans la terre au moment de chaque chute d'eau ; circonstances qui sont elles-mêmes fonctions de la température, des courants d'air et de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Le rapport total de l'azote ammoniacal à l'azote nitrique dans l'eau de pluie ne s'écarte pas beaucoup de 3 : 1 ; mais il a varié beaucoup pour chaque chute prise séparément. Près des deux tiers de l'eau de pluie totale se sont évaporés, ou ont été retenus par la terre ; ce rapport variant d'une pluie à l'autre, comme il est facile de le comprendre, en raison des variations survenues dans l'état antérieur de siccité de la terre.

L'ensemble de ces résultats éclaireit et précise davantage l'influence de l'atmosphère et des eaux météoriques sur la végétation, ainsi que les circonstances où s'opère la fixation de l'azote sur les sols naturels. C'est là un sujet fécond et destiné à modifier profondément les idées reçues jusqu'à présent sur les conditions de la végétation naturelle et de l'agriculture.

N° 150. — Sur la fixation directe de l'azote gazeux de l'atmosphère par les terres végétales ; par M. BERTHELOT.

Dans de longues séries d'expériences, poursuivies pendant trois ans, j'ai établi précédemment que les sols et sables argileux absorbent directement l'azote gazeux de l'atmosphère ; et que cet azote entre ainsi dans la constitution de certains organismes microscopiques, par l'intermédiaire desquels semble s'effectuer la fixation de l'azote. Elle a lieu au voisinage d'un sol gazonné, aussi bien que dans une chambre isolée de la végétation, à l'air libre, aussi bien que dans des flacons fermés à l'émeri.

La série des expériences réalisées dans cette dernière condition, c'est-à-dire dans une atmosphère confinée, est particulièrement décisive, car elle exclut jusqu'à la possibilité même de l'intervention lente des composés azotés, existant en petite quantité au sein de l'atmosphère illimitée. Des dosages comparatifs de l'ammoniaque atmosphérique ont établi en outre que celle-ci est à dose trop

faible pour jouer, même à l'air libre, un rôle essentiel dans la fixation de l'azote. D'ailleurs les expériences faites en vase clos excluent absolument une telle intervention.

Ces résultats s'appliquent au phénomène pris dès ses origines, c'est-à-dire à des sables presque exempts d'azote et de matière organique. J'ai pensé qu'il convenait de rechercher dans quelle mesure ils sont applicables aux terres végétales elles-mêmes, et spécialement aux terres mêmes formées par l'action de la végétation sur les sols et sables argileux, employés dans les expériences précédentes, une fois que ces sables ont été extraits des profondeurs et amenés à la surface. L'étude est d'autant plus intéressante que la fixation de l'azote en vase clos, par un tel sol, ne saurait être indéfinie, étant corrélative de l'accroissement des êtres vivants qui accumulent l'azote dans leurs tissus. En effet, les principes immédiats constitutifs de ces êtres renferment une dose de carbone limitée et qui ne saurait s'accroître dans un flacon fermé à l'émeri. Les mêmes sols, transformés en terres végétales proprement dites, c'est-à-dire enrichis par les débris de plusieurs générations de plantes développées à l'air libre, conservent-ils la faculté d'absorber l'azote gazeux? Telle est la question que je me suis proposé d'examiner.

J'ai opéré dans les conditions suivantes: chacune des expériences a été faite sur une masse de terre pesant environ 50 kilogrammes, séchée à l'air, ameublie, débarrassée des cailloux et des débris apparents des végétations antérieures, enfin rendue homogène autant que possible. On l'a introduite dans une série de grands pots en grès verni, à large surface (1500^{cm}), fabriqués exprès, percés à la partie inférieure d'un certain nombre de trous destinés au drainage des eaux pluviales: le pot était placé sur un plat de même diamètre, d'où les eaux amenées par la pluie, s'écoulaient après avoir traversé la terre par un tube, dans un flacon disposé au-dessous. On a récolté simultanément, d'une façon directe, à l'aide d'un udomètre placé à côté des pots et de surface connue, les eaux pluviales, lesquelles étaient analysées de suite, au fur et à mesure. Enfin l'ammoniaque gazeuse atmosphérique a été recueillie à l'air libre comparativement, au voisinage et dans la même prairie, à la même distance du sol, dans de petites capsules renfermant de l'acide sulfurique étendu; on prenait soin de les recouvrir, chaque fois qu'il tombait de la pluie. Les quantités d'ammoniaque gazeuse ainsi récoltées, dans un endroit où l'air est très pur et sans cesse balayé par le vent, sont beaucoup plus faibles que dans Paris ou dans son voisinage immédiat. Les résultats observés sont d'ail-

leurs un maximum, la terre émettant en fait l'ammoniaque sur certains points, comme je l'ai constaté, tandis qu'elle en absorbe sur d'autres, à dose qui peut être plus forte à la vérité, et cette absorption même, telle qu'elle peut être opérée par la terre, étant assurément moins active que par l'acide sulfurique.

Voici le résumé des expériences :

I. — Terre conservée dans un grenier, du 28 octobre 1885 au 20 novembre 1886.

Azote initial, dans 50 kilogrammes, sec.....	65, ^{gr} 5
Azote final.....	74,5

Le gain est de 9 grammes, pour les 50 kilogrammes mis en expérience.

II. — Autre échantillon plus riche en azote. Mêmes conditions.

Azote initial, pour 50 kilogrammes, sec.....	118, ^{gr} 9
Azote final.....	127,6

Le gain est de 8^{gr},7 pour les 50 kilogrammes.

L'azote ammoniacal susceptible d'être apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère a été dosé comparativement par l'acide sulfurique étendu. En le rapportant à la même surface, il s'élevait à 0^{gr},096 ; tandis que les terres avaient fixé 9 grammes et 8^{gr},7 d'azote. Cet apport est donc insignifiant par rapport au total.

III. — Terre lavée à l'avance, placée sous un hangar ouvert ; du 24 mai au 20 novembre 1886.

Azote initial, pour 50 kilogrammes, sec.....	54, ^{gr} 6
Azote final.....	63,8

Le gain est de 8^{gr},7 pour les 50 kilogrammes.

Ce chiffre répond à une fixation à peu près double des terres précédentes conservées au grenier ; car il s'applique à un temps moitié moindre.

L'azote ammoniacal gazeux susceptible d'être fourni par l'atmosphère à la même surface, pendant le même temps, s'élevait sur ce point à une dose maximum de 0^{gr},048 : valeur insignifiante par rapport au total.

IV. — Terre non lavée à l'avance, sans végétation, exposée à la pluie.

{	Azote initial de la terre, pour 50 kilogrammes.....		50, ^{gr} 37
	{	Ammoniacal.....	0,048
		Nitrique.....	0,012
		Organique environ....	0,012
Total.....			50,44

{ Azote final de la terre.....	62 ^{gr} ,48
{ Azote nitrique dosé dans l'eau de pluie qui avait traversé la terre.....	0,674
{ Azote ammoniacal dans l'eau de pluie, non dosé.....	x

Le total surpasse 63^{gr},15.

Ainsi les 50 kilogrammes de terre ont fixé 12^{gr},71 d'azote en sept mois, dans ces conditions.

L'azote ammoniacal, apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, d'après les expériences faites au même point de la prairie, se serait élevé au maximum à 0^{gr},048 : valeur insignifiante par rapport au poids de l'azote fixé.

La nitrification a formé 3^{gr},5 environ de salpêtre dans cette terre pendant l'expérience; elle en contenait déjà 2^{gr},7 au début.

V. — Terre épuisée de salpêtre par lavage initial, sans végétation, exposée à la pluie.

{ Azote initial de la terre, pour 50 kilogrammes.....	54 ^{gr} ,6
{ Azote apporté par la pluie.....	{ Ammoniacal..... 0,048
	{ Nitrique..... 0,010
	{ Organique environ..... 0,010
Total.....	54,67

{ Azote final de la terre, pour 50 kilogrammes.....	87 ^{gr} ,6
{ Azote nitrique entraîné dans l'eau qui a traversé la terre....	0,198
{ Azote ammoniacal, non dosé.....	x

Le total surpasse 87^{gr},8.

Ainsi les 50 kilos de terre ont fixé 87^{gr},8 — 54^{gr},67 = 33^{gr},1 d'azote, environ les trois cinquièmes de ce qu'ils contenaient d'abord.

L'azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, en ce point de la prairie, se serait élevé au maximum à 0^{gr},048 : valeur insignifiante.

D'après ces faits, la terre végétale fixe continuellement l'azote atmosphérique libre, même en dehors de toute végétation proprement dite. Ce gain ne saurait être attribué aux apports atmosphériques des composés azotés gazeux ou dissous : dans ces expériences, où les eaux pluviales s'écoulaient au dehors après avoir traversé la terre, la pluie a même enlevé au sol, sous la seule forme de nitrates, plus d'azote qu'elle n'en a apporté sous forme d'ammoniaque et d'acide nitrique réunis. Malgré cette circonstance, la fixation de l'azote a été plus considérable dans une terre lavée par la pluie que dans une terre abritée : sans doute en raison de

l'activité plus grande imprimée aux organismes fixateurs d'azote par la circulation de l'air et de l'eau. L'origine de l'azote fixé pendant le cours de la végétation paraît donc définitivement éclaircie.

N° 151. — Fixation directe de l'azote gazeux de l'atmosphère par la terre végétale, en présence des végétaux; par M. BERTHELOT.

J'ai décrit, dans le mémoire précédent, les conditions et les résultats de ces expériences, dont les dernières ont été exécutées dans de grands pots, contenant chacun 50 kilogrammes de terre environ, de façon à fournir à la plante un milieu assez étendu pour se prêter à une végétation accomplie jusqu'au bout, dans des conditions normales. Cependant ce milieu était assez étroit pour permettre l'analyse complète de tous les produits, et pour écarter l'intervention illimitée des substances susceptibles d'être apportées par les lavages et les infiltrations, lorsqu'on opère sur le sol des champs.

Je vais rapporter aujourd'hui les expériences parallèles et simultanées, faites avec le concours de la végétation, à l'air libre, et dans les conditions même du développement naturel des plantes.

Pot n° 6. — *Terre n'ayant subi aucun traitement, exposée à l'air libre et à la pluie, au milieu d'une prairie.* — On y a fait développer des pieds d'*Amarantus pyramidalis*.

Quatre éléments interviennent ici : l'azote de la terre, l'azote de la plante, l'azote de la pluie, l'azote de l'ammoniaque atmosphérique. Établissons les résultats fournis par le dosage de ces quatre éléments.

1° Azote de la terre. — La terre contenait au début (24 mai 1886) :

Azote initial (chaux sodée), sur 50 kilogrammes de terre sèche.....	53,7 ^{gr}	} 54,09 ^{gr}
Azote nitrique.....	0,389	

Elle renfermait à la fin :

Azote final.....	56,50 ^{gr}	} 56,51 ^{gr}
Azote nitrique.....	0,037	

L'abaissement du taux des nitrates est dû en partie à la végétation, en partie aux fortes pluies de la saison, qui les ont entraînés dans les eaux de lavage (*voir plus loin*).

2° Azote des plantes. — On a repiqué dans le pot, le 24 mai,

20 pieds d'Amarante pyramidal, semés sous châssis : 1 pied pesait en moyenne à l'état humide, 3^{sr},94 ; sec, 0^{sr},552. L'azote initial contenu dans ces 20 pieds s'élevait à 0^{sr},287 ; l'azote nitrique, 0^{sr},062 ; en tout, 0^{sr},349.

Le 24 juin, on a prélevé 11 pieds d'Amarante, pesant 69^{sr},85 à l'état humide ; 12^{sr},489 à l'état sec, soit 1^{sr},135 par pied moyen.

L'azote contenu dans ces 11 pieds s'élevait à 0^{sr},2997 ; l'azote nitrique à 0^{sr},0035 : total 0^{sr},303.

Le 15 juillet, on a prélevé 7 pieds, pesant à l'état humide 128^{sr},20 ; à l'état sec, 42^{sr},934 ; soit 6^{sr},133 par pied moyen.

L'azote contenu dans ces 7 pieds s'élevait à 1^{sr},0304 ; l'azote nitrique à 0^{sr},0015 ; total, 1^{sr},032.

Le 7 septembre, on a pris l'un des 2 pieds restants ; il pesait à l'état humide 82^{sr},55 ; à l'état sec, 21^{sr},07.

Il contenait : azote, 0^{sr},4635 ; azote nitrique, 0^{sr},0012 ; total, 0^{sr},465.

Le 9 octobre, on a pris le dernier pied, qui pesait 123^{sr},00 à l'état humide ; et à l'état sec, 33^{sr},43.

Il contenait : azote, 0^{sr},4346 ; azote nitrique, 0^{sr},0003 ; total, 0^{sr},435.

Les chiffres ci-dessus montrent que le développement de la plante a eu lieu régulièrement ; la masse de terre étant suffisante, la plante a grandi jusqu'à près d'un mètre de hauteur ; elle a fleuri et fructifié, et son poids (sec) s'est élevé graduellement de 0^{sr},552 à 33^{sr},43. Quant aux nitrates, tant dans le sol que dans la plante, ils ont été éliminés à mesure, par l'effet des pluies incessantes et considérables, survenues pendant la saison de 1886, lesquelles ont dépouillé la terre environnante de ce sel, entraîné au dehors dans les eaux de drainage, d'après la disposition même de mes appareils.

Il résulte des données précédentes que l'azote initial des Amarantes s'élevait à 0^{sr},35. L'azote total dans ces plantes, c'est-à-dire dans les pieds arrachés et analysés au cours de la végétation, s'est élevé à

$$0^{\text{sr}},303 + 1^{\text{sr}},032 + 0^{\text{sr}},465 + 0^{\text{sr}},435 = 2^{\text{sr}},335.$$

Les plantes ont donc gagné en tout 1^{sr},885 d'azote.

3^o Azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse par l'atmosphère, indépendamment des pluies. — Cet azote a été déterminé sur le même point de la prairie, par une expérience comparative et simultanée, faite au moyen de l'acide sulfurique étendu, occupant une surface donnée ; ce qui donne assurément un chiffre su-

périeur à l'absorption opérée par la terre. Rapporté à la surface de la terre du pot, il s'élèverait (au maximum) à 0^{gr},048. Il est difficile d'évaluer exactement l'influence de la surface des plantes qui ont poussé dans ce pot; mais la surface de quelques pieds d'Amarantes, quelle qu'elle soit, ne saurait être qu'une faible fraction de celle des 1661 centimètres carrés de la terre du pot.

4^e *Azote combiné des eaux pluviales.* — L'azote combiné apporté par la pluie, pendant la durée de la végétation (du 24 mai au 20 novembre), d'après les dosages faits sur l'eau récoltée dans un udomètre placé à côté et de surface connue, s'est élevé dans le pot n° 6 aux chiffres suivants :

Azote ammoniacal.....	0,0523 ^{gr}
Azote nitrique.....	0,012
Azote organique environ.....	0,012
	0,076

D'autre part, on a récolté tous les jours de pluie l'eau qui avait traversé la terre, et l'on y a dosé chaque fois l'azote nitrique : ce qui a donné en tout 0^{gr},4027. L'azote ammoniacal n'a pas été dosé, non plus que l'azote organique; mais des essais comparatifs montrent que la dose (x) en était faible. En définitive, les eaux pluviales, en traversant la terre, lui ont enlevé

$$0^{\text{gr}},403 + x - 0^{\text{gr}},076 = 0^{\text{gr}},327 + x \text{ d'azote.}$$

Les longues et patientes déterminations que je viens de résumer fournissent toutes les données nécessaires pour établir l'équation de l'azote, dans le cours de la végétation de la plante, sur laquelle l'expérience a été instituée. On a en effet le bilan suivant:

Azote initial de la terre..	54,09 ^{gr}	Azote final de la terre...	56,64 ^{gr}
Azote apporté par la pluie.	0,076	Azote entraîné par les	
Azote apporté par l'am-		eaux qui ont traversé	
moniaque atmosphéri-		la terre (minimum)....	0,403
que, au plus.....	0,048	Azote fixé sur les plantes.	2,235
Azote apporté par les			
pieds d'Amarante.....	0,35	Somme.....	59,18
Somme.....	54,57		

Il y a donc eu en définitive fixation de 4^{gr},61 d'azote et le gain final s'est réparti à peu près également entre la terre et les plantes.

Voici deux autres expériences, qui conduisent à la même conclusion : je les exposerai plus sommairement.

BERTHELOT. — FIXATION DIRECTE DE L'AZOTE GAZEUX. 691

Pot n° 2. — *Terre lavée jusqu'à épuisement des nitrates initiaux, exposée à l'air libre et à la pluie.* — On y a fait développer des pieds d'Amarante.

1° Azote de la terre :

Azote initial (24 mai), par 50 kilogrammes, sec.....	54,60 ^{gr}	
{ Azote final (20 novembre).....	60,50	} 60,53 ^{gr}
{ Azote nitrique (1).....	0,033	

2° Azote des plantes :

20 pieds d'Amarante au début.....	{ Azote..... 0,287 ^{gr}	} 0,349 ^{gr}
	{ Azote nitrique. 0,062	

La végétation a été dirigée comme pour le pot n° 6 et les prélèvements faits aux mêmes époques. Le résultat final a été le suivant :

Azote final.....	1,870 ^{gr}	} 1,8735 ^{gr}
Azote nitrique.....	0,0035	

$$\text{Gain : } 1^{\text{er}},873 - 0,349 = 1^{\text{er}},524.$$

3° Azote ammoniacal apporté sous forme gazeuse : 0^{gr},048.

4° Azote combiné des eaux pluviales :

Apporté 0^{gr},062

Azote nitrique entraîné par les eaux qui ont traversé le sol.. 0^{gr},230

Bilan.

Azote initial de la terre..	54,600 ^{gr}		
Azote apporté par la pluie.	0,062		
Azote apporté par l'ammoniaque atmosphérique, au plus.....	0,048	Azote final de la terre....	60,53 ^{gr}
Azote apporté par les plantes.....	0,349	Azote entraîné par les eaux.....	0,23
	<u>55,059</u>	Azote fixé sur les plantes.	<u>1,87</u>
			62,63

Gain définitif..... 7^{gr},57 d'azote

Pot n° 4. — Conditions toutes semblables à celles du n° 2.

Les résultats obtenus ont été sensiblement les mêmes ; à cela près que les plantes ont fixé 2^{gr},076 d'azote, au lieu de 1^{er},87.

En résumé, dans ces expériences, il y a eu fixation d'azote en proportion considérable : sur les sables et sols argileux, aussi bien

(1) La terre a été lavée par des pluies abondantes.

que sur la terre végétale proprement dite, lorsque j'ai opéré en l'absence de la végétation; sur la terre et la plante réunies, lorsque j'ai opéré en présence de la végétation.

Sur ce dernier point, M. Joulie était arrivé à la même conclusion dans les expériences qu'il a publiées, il y a deux ans, à l'occasion de celles que je venais de présenter à l'Académie; mais il n'avait pas fait d'essais comparatifs sur la terre elle-même, source véritable de la fixation de l'azote.

Dans les expériences actuelles, la fixation de l'azote avec le concours de la végétation s'est élevée à 4^{gr},64 et 7^{gr},58; au lieu de 12^{gr},7 et 33^{gr},15, poids observés avec la terre seule, dans les deux essais comparatifs et simultanés. Il semble donc que la végétation ait consommé une portion de l'azote fixé par la terre; la vie des plantes supérieures, de même que celle des animaux, donnant lieu à une déperdition incessante de l'azote combiné.

Sans méconnaître la nécessité de données plus multipliées, pour établir absolument que les plantes elles-mêmes ne fixent pas l'azote libre, mais au contraire mettent en liberté l'azote combiné; je dois insister sur ce fait, acquis par mes expériences, à savoir que la fixation de l'azote libre de l'atmosphère s'opère par la terre végétale, laquelle est très probablement l'intermédiaire principal de la fixation de l'azote libre dans les tissus des êtres supérieurs. On s'expliquerait dès lors comment la culture intensive affaiblit la richesse de la terre, en épuisant les réserves d'azote et autres éléments actifs contenus dans le sol, plus rapidement qu'elles n'y sont rétablies par les actions naturelles. Dans le cours de la végétation spontanée, au contraire, la richesse du sol en azote tend à s'accroître peu à peu; du moins jusqu'à une certaine limite, où l'équilibre s'établit entre les causes de fixation et les causes de mise en liberté de cet élément. C'est à un tel état qu'il faudrait tendre à ramener la végétation agricole, si l'on n'avait la ressource de faire intervenir les engrais et de compenser ainsi les pertes incessantes produites par cette culture intensive, que réclament impérieusement les conditions économiques de nos sociétés modernes.

N° 152. — Sur les divers états du tellure; par MM. BERTHELOT et CH. FABRE.

L'étude thermique des composés du tellure exige que l'on connaisse la quantité de chaleur qui se dégage lorsque ce corps passe de l'état amorphe à l'état cristallisé. Nous avons utilisé, pour fixer cette donnée, l'action qu'exerce sur le tellure le mélange de

brome et d'eau saturée de brome. Le tellure réduit en poudre très fine se dissout assez rapidement dans ces deux liquides, sans dégagement de gaz.

TELLURE CRISTALLISÉ. — Ce corps a été préparé par volatilisation du tellure dans un courant d'hydrogène.

Trois déterminations vers 13°, par équivalent ($\text{Te}=64$), moyenne + 33^{cal},33.

TELLURE AMORPHE. — 1° *Tellure précipité par l'acide sulfureux.* Trois déterminations vers 13°, par équivalent, moyenne + 21^{cal},292.

Nous nous sommes demandé si le tellure précipité par l'acide sulfureux était absolument pur. Pour nous en assurer, nous l'avons volatilisé dans un courant d'azote, et cette opération n'en a pas changé le poids.

2° *Tellure précipité des tellurures.* — Une dissolution d'un tellure alcalin ou d'un tellurocyanure laisse déposer, sous l'influence de l'air ou d'un agent oxydant, un précipité de tellure. Ce précipité, lavé et recueilli avec les mêmes précautions que le précédent, puis dissous dans le brome et l'eau de brome, a donné, par équivalent de tellure (trois essais), moyenne + 33^{cal},39.

3° *Tellure précipité de l'acide tellurhydrique.* — Par les agents oxydants, moyenne + 33^{cal},505.

Ces dernières mesures montrent l'identité des deux dernières variétés de tellure, entre elles et avec le tellure cristallisé.

Le nombre observé diffère très peu de celui qui est fourni par le tellure cristallisé. Nous adopterons la moyenne totale, soit + 33^{cal},388.

On a, d'après les résultats ci-dessus :

Te cristallisé changé en Te amorphe, dégage..... + 12^{cal},096

Ces résultats thermiques établissent l'existence de deux états allotropiques distincts pour le tellure, comme pour le soufre et le sélénium. Nous avons recherché si la trempe, c'est-à-dire le refroidissement brusque, produirait sur le tellure les mêmes effets que sur le soufre et le sélénium. En projetant dans l'eau froide ce corps préalablement fondu, l'étude thermique du tellure ainsi préparé a donné par l'action du brome des résultats intermédiaires variant de 22 à +28 calories; ce qui indique un mélange de tellure amorphe et de tellure cristallisé, mélange dont les proportions varient avec la rapidité du refroidissement. C'est, d'ailleurs, ce qui arrive pour le soufre brusquement refroidi, mélange de soufre insoluble, amorphe, et de soufre cristallisé.

Il est à remarquer que la transformation du tellure amorphe en

tellure cristallisé *absorbe* une certaine quantité de chaleur ; tandis que le sélénium amorphe (variété vitreuse) passant à l'état métallique dégage $+2^{\text{cal}},84$, d'après l'un de nous. Avec le soufre, les deux variétés se changent l'une dans l'autre avec un phénomène thermique, nul à la température ordinaire, mais dont le signe devient positif à mesure que la température s'élève ; pour devenir sans doute négatif, lorsqu'elle s'abaisse, d'après les recherches de M. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série. t. 4, p. 40). Les variétés du phosphore amorphe, en se changeant en phosphore cristallisé, donnent également lieu, suivant la nature de ces variétés, tantôt à un dégagement de chaleur, tantôt à une absorption (Troost et Hautefeuille).

Le caractère endothermique ou exothermique de la transformation du corps amorphe en corps cristallisé n'a donc rien d'absolu ni pour les éléments d'une famille donnée, ni même pour un élément unique.

Une dernière observation n'est pas sans intérêt.

Le tellure précipité, soit en présence d'une liqueur alcaline, soit en présence d'un excès d'acide tellurhydrique répond à l'état du tellure cristallisé ; tandis que le tellure précipité par l'acide sulfureux, ou obtenu par la trempé, est du tellure amorphe (en tout ou en grande partie). C'est précisément la relation caractéristique qui avait été observée autrefois pour le soufre par l'un de nous. En effet le soufre précipité dans une liqueur alcaline, ou en présence de l'acide sulfhydrique, répond à l'état cristallisé ; tandis que l'état amorphe et insoluble du soufre se produit sous l'influence de l'acide sulfureux ou d'un refroidissement brusque. Il y a donc parallélisme entre les états du soufre et du tellure, sous le rapport des conditions, d'ordre physique ou chimique, génératrices de ces états.

**N° 153. — Chaleur de formation de l'acide tellurhydrique ;
par MM. BERTHELOT et Ch. FABRE.**

La préparation de l'acide tellurhydrique ne peut s'effectuer facilement ni à l'aide du tellure de fer ou du tellure de zinc obtenus à chaud, ni à l'aide des tellures alcalins ; mais on peut obtenir un gaz exempt d'hydrogène avec le tellure de magnésium préparé en faisant agir la vapeur de tellure en excès sur du magnésium chauffé dans un courant d'hydrogène pur et sec ; on obtient ainsi un corps blanc, floconneux, fort altérable à l'air, et qui, traité par l'acide chlorhydrique étendu, donne un abondant dégagement d'acide tellurhydrique pur.

Ce gaz, conservé sur le mercure, se décompose spontanément en

quelques heures, même dans l'obscurité; les parois de l'éprouvette se recouvrent d'un enduit de tellure, et il reste de l'hydrogène. Au contact de l'air humide, la décomposition est immédiate.

L'acide tellurhydrique se dissout rapidement dans les solutions alcalines; si ces dernières sont concentrées, on obtient des tellures blancs et incolores, cristallisés, donnant des dissolutions incolores dans l'eau pure: il suffit d'une trace d'oxygène pour communiquer à la liqueur une belle teinte violette: un excès d'oxygène précipite le tellure à l'état métallique.

Chaleur de formation. — L'acide tellurhydrique est immédiatement décomposé par l'eau oxygénée; le tellure est précipité; l'eau oxygénée oxyde plus ou moins complètement ce tellure, ce qui empêche d'utiliser cette réaction pour effectuer des mesures calorimétriques.

L'action du perchlorure de fer en dissolution est au contraire fort nette: l'acide tellurhydrique ramène le sel de fer au minimum avec formation d'acide chlorhydrique dissous et précipitation de tellure à l'état cristallin. L'opération s'effectue dans la fiole calorimétrique remplie d'azote.

Quatre déterminations ont donné vers 19°, par équivalent de tellure ($Te = 64$), en moyenne $+29^{\text{cal}}$, 312, et par suite,

$$H \text{ gaz} + Te \text{ crist.} = HTe \text{ gaz.} \dots\dots\dots - 17^{\text{cal}}, 52$$

La formation de l'acide tellurhydrique à partir des éléments a donc lieu avec absorption de chaleur.

Remarquons que la combinaison de l'hydrogène avec les éléments de la famille du soufre dégage des quantités de chaleur, exprimées par des nombres qui diminuent à mesure que le poids équivalent de l'élément augmente:

$$\begin{array}{lcl} H^2 + S^2 \text{ crist.} = H^2S^2 \text{ gaz.} \dots\dots\dots & + & 4,6^{\text{cal}} \\ H^2 + Se^2 \text{ métallique} = H^2Se^2 \text{ gaz.} \dots\dots\dots & - & 12,8 \\ H^2 + Te^2 \text{ crist.} = H^2Te^2 \text{ gaz.} \dots\dots\dots & - & 17,5 \end{array}$$

C'est là, d'ailleurs, un fait général sur lequel M. Berthelot a appelé depuis longtemps l'attention. Dans une même famille de corps simples unis avec l'hydrogène, la chaleur de combinaison moléculaire va en diminuant et devient même négative (avec des valeurs absolues de plus en plus grandes), à mesure que le poids moléculaire augmente; les valeurs numériques de ces deux quantités suivent une marche inverse, la stabilité du composé diminuant en même temps que sa masse atomique devient plus considérable.

N° 154. — Sur la graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques; par M. BERTHELOT.

Parmi les difficultés que présente la mesure des volumes gazeux au moyen de tubes gradués, il en est quelques-unes qui tiennent au mode de graduation employé pour ces tubes. La division indicatrice des volumes peut, en effet, être établie de diverses manières, en raison de l'existence du ménisque du liquide sur lequel on mesure les gaz, c'est-à-dire, en général, du mercure, dans les déterminations exactes.

C'est d'ordinaire par la pesée du mercure versé dans les tubes que l'on établit ou que l'on vérifie la graduation; mais les volumes occupés par un poids donné de mercure dans ces conditions ne correspondent pas à la graduation et exigent une correction, le ménisque étant de sens inverse dans les mesures de gaz.

Si le diamètre du tube était tout à fait uniforme, la correction serait une constante propre à chaque tube : cette uniformité peut, en effet, être obtenue approximativement dans la majeure partie de la longueur des tubes de verre convenablement choisis et qui ne sont pas trop longs.

Mais cette correction elle-même cesse d'être applicable au voisinage de l'extrémité fermée du tube, à cause de sa forme hémisphérique. On trouve dès lors des difficultés très grandes pour mesurer exactement soit les faibles résidus gazeux, soit les volumes considérables, qui ne laissent après l'action d'un absorbant qu'un faible résidu. Aussi la plupart des tubes gradués fournis par le commerce sont-ils très peu corrects pour ces évaluations totales et pour ces positions extrêmes.

C'est pourquoi il paraît utile de faire connaître un procédé qui permet à la fois de graduer exactement les tubes dans toute leur longueur, d'une façon directe, et d'en vérifier la graduation, sans correction ni calcul.

Ce procédé consiste à peser le poids du mercure qui occupe un volume de gaz défini par la graduation, dans les conditions exactes de son emploi. Voici comment on opère. On remplit avec du mercure le tube posé verticalement, la partie fermée étant en bas, jusqu'à ce que le liquide déborde, en ayant soin de ne laisser aucune bulle d'air interposée. A ce moment on pose sur le tube, en appuyant un peu, un petit plan de verre bien dressé, par exemple une plaque ronde un peu épaisse. On retourne le tube, qui se trouve ainsi exactement rempli de mercure. On pèse le tout, tube, mercure et plaque, sur une balance sensible au centigramme ou au delà.

Cela fait, on reprend le système, on le place au-dessus d'une petite capsule et l'on soulève légèrement un coin de la plaque de verre, de façon à faire rentrer un certain volume d'air et écouler, par conséquent, un volume de mercure correspondant. On rétablit aussitôt le contact de la plaque et du tube, on dépose le système sur un grand plan horizontal et on lit avec une loupe, ou avec une petite lunette, la graduation qui répond au plan horizontal tangent à la surface du ménisque. Puis on pèse, soit directement le mercure écoulé dans la capsule, soit le système formé par le tube, la plaque et le mercure, suivant la convenance de l'opérateur ; ce qui donne par différence le poids du mercure écoulé. Ce poids, divisé par la densité exacte du mercure à la température de l'expérience, fournit avec une extrême précision le volume de l'espace vide intérieur occupé par l'air et limité par la graduation. On peut, en une heure, faire huit ou dix de ces opérations, successivement sur le même tube, depuis la partie hémisphérique d'en haut jusqu'au bas du tube.

La même méthode peut être appliquée aux tubes de toute capacité ; mais elle est surtout commode pour les tubes des dimensions susdites. Avec de tels tubes, on exécute avec promptitude et sécurité les analyses des gaz à $\frac{1}{500}$ près en opérant sur 10^{cc} de gaz et même sur 2^{cc}, c'est-à-dire sur des poids totaux de quelques milligrammes, le dosage pouvant être fait à deux ou trois millièmes de milligramme, quantité que les balances de laboratoire ne sauraient atteindre. Je rappellerai à cet égard mes nombreuses analyses sur les carbures d'hydrogène (1857-1869) et les expériences ingénieuses sur les fonctions des végétaux exécutées par M. Timiriaseff, qui a travaillé autrefois dans mon laboratoire. Le procédé actuel permet d'établir et de vérifier avec toute sécurité la graduation des instruments employés dans des analyses aussi délicates.

N° 155. — Sur la bombe calorimétrique et la mesure des chaleurs de combustion ; par MM. BERTHELOT et RECOURA.

MM. Berthelot et Vieille ont fait connaître une méthode nouvelle (1) pour la mesure des chaleurs de combustion des composés organiques, méthode qui consiste à les brûler instantanément à volume constant dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, au sein

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. 6, p. 546, et t. 10, p. 433.

de la bombe calorimétrique déjà employée par M. Berthelot dans la mesure de la chaleur de combustion des gaz (1). Il existe aujourd'hui trois exemplaires de cet appareil, mis en œuvre dans trois laboratoires indépendants et par des opérateurs distincts, travaillant sous la direction de M. Berthelot, savoir : le laboratoire du Dépôt central des poudres et salpêtres, où l'appareil a été inventé d'abord avec le concours de M. Vieille; le laboratoire privé de M. Louguinine, et le laboratoire du Collège de France, avec le concours de M. Recoura. Les résultats obtenus séparément sur une même substance, dans ces trois laboratoires, par des opérateurs différents, concordent, comme on le dira tout à l'heure, à un demi-centième.

Mesures comparatives des chaleurs de combustion. — Ces mesures ont été exécutées sur le rétène et sur la naphthaline.

Rétène. — MM. Berthelot et Vieille ont donné dans une publication précédente la chaleur de combustion du rétène, mesurée avec l'appareil du Dépôt central des poudres et salpêtres, soit pour 1 gramme, 9^{cal},9255 (moyenne de quatre déterminations). MM. Berthelot et Recoura ont obtenu avec l'appareil du Collège de France, pour 1 gramme, 9^{cal},917 (moyenne de trois déterminations). L'écart n'atteint pas un millième.

Naphthaline. — 1° MM. Berthelot et Vieille ont obtenu avec l'appareil du Dépôt central :

Pour 1 gramme..... 9^{cal},7181 (moyenne de 8 déterminations).

2° M. Louguinine, travaillant dans son propre laboratoire, a obtenu :

1 ^{er} échantillon de naphthaline. Pour 1 ^{er}	9 ^{cal} ,711 (4 détermin.)	} 9 ^{cal} ,696
2 ^e échantillon de naphthaline. Pour 1 ^{er}	9 ^{cal} ,681 (4 détermin.)	

3° Enfin, M. Recoura a obtenu, au Collège de France,

Pour 1 gramme..... 9^{cal},651 .

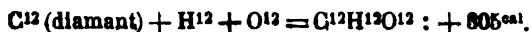
Cinq déterminations nouvelles, faites sur un échantillon apporté et purifié spécialement par M. Stohmann ont donné, pour 1 gramme, 9^{cal},688.

(1) *Même recueil*, 5^e série, t. 23, p. 160; 1881. — Les précautions nécessaires, soit pour évaluer la valeur en eau de la bombe, soit pour prévenir la présence des moindres traces de matières combustibles dans l'oxygène, sont décrites dans notre mémoire.

Glucose $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$. — Trois déterminations : pour 1 gramme, $3^{cal}, 762$; soit, pour 1 molécule, $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$ grammes $+ 677^{cal}, 2$, à volume constant et à pression constante.

D'autres essais sur un échantillon différent ont donné seulement, $+ 669$ calories, ce qui montre la difficulté de purifier la glucose et de l'amener à une hydratation fixe. En tout cas ces nombres sont sensiblement les mêmes que la chaleur de combustion de la lactose, dans son état isomérique, soit 680 calories (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 10, p. 459); ils se confondent avec la moitié de la chaleur de combustion de la saccharose, $677^{cal}, 5$.

On en tire : chaleur de formation de la glucose par les éléments



Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau (liquide), pour constituer la glucose absorberait — 108 calories.

Ces chiffres expliquent la chaleur dégagée par la fermentation alcoolique « et la réserve d'énergie immanente aux hydrates de carbone et qui joue un si grand rôle dans la formation des principes immédiats des êtres organisés » ainsi que dans la production de la chaleur animale (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 10, p. 468. Voir aussi même *Recueil*, 4^e série, t. 6, 1865).

Quinon $C^{12}H^4O^4 = 108$. — Pour 1 gramme, $6^{cal}, 102$; soit pour 1 molécule = 108 grammes : $+ 659^{cal}, 02$, à volume constant et à pression constante.

Les déterminations qui seront données plus loin, faites avec M. Louguinine, ont donné $+ 654^{cal}, 59$, l'écart étant attribuable à la difficulté de purifier absolument le quinon. Adoptons la moyenne $+ 656^{cal}, 8$.

On en déduit la chaleur de formation



Il en résulte que l'union du carbone (diamant) avec les éléments de l'eau (liquide) $2H^2O^2$, pour constituer le quinon, absorberait — $92^{cal}, 8$: absorption bien plus forte proportionnellement que dans la formation de la glucose, où l'union d'un poids d'eau triple, $6H^2O^2$, absorberait seulement — $113^{cal}, 2$. En passant de la glucose au quinon, la séparation de l'eau $4H^2O^2$ (liquide) dégagerait $+ 10^{cal}, 4$.

Acide benzoïque $C^{12}H^6O^4 = 122$ grammes. — Acide provenant de l'acide hippurique. Pour 1 gramme, moyenne, $6^{cal}, 851$.

Acide provenant du benjoin; moyenne, $6^{\text{cal}},339$.

La moyenne des deux séries est $6^{\text{cal}},345$.

Les déterminations faites avec M. Louguinine (voir plus loin) ont donné $6^{\text{cal}},322$, qui ne s'écarte que de 3 millièmes. Moyenne générale des trois séries : $6^{\text{cal}},337$, ce qui fait pour $1^{\text{mol}} = 122^{\text{gr}} : + 773^{\text{cal}},1$ à volume constant; $+ 772^{\text{cal}},8$ à pression constante.

La formation par les éléments



La chaleur mise en jeu par la transformation de l'acide benzoïque en benzine



quantité fort petite, négative d'ailleurs comme pour l'acide acétique changé en formène, et comme pour les décompositions pyrogénées en général.

Acide salicylique $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8 = 138$. — Pour 1 gramme, moyenne $+ 5,326$; soit pour 1 molécule $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^8 = 138$ grammes : $+ 734,99$ à volume constant et à pression constante.

D'après la chaleur de transformation de l'acide salicylique ($-6,3$) en phénol solide et gaz carbonique, mesurée par MM. Berthelot et Werner (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 7, p. 159), et la chaleur de combustion du phénol, mesurée par MM. Berthelot et Vieille (même *Recueil*, t. 10, p. 453) : $+ 737,1 - 6,3 = 730,8$, l'écart des deux nombres ne dépasse guère $\frac{1}{200}$: concordance satisfaisante pour des valeurs déduites de données si différentes.

N° 156. — Chaleurs de combustion; par MM. BERTHELOT et LOUGUININE.

Voici des mesures de chaleur de combustion, exécutées avec des matériaux très purs, et avec le plus grand soin, mais au moyen d'une bombe calorimétrique de capacité beaucoup moindre que celle qui est employée au Collège de France. Les unes de ces mesures contrôlent celles effectuées avec les autres appareils, les autres sont nouvelles.

Naphtaline. — Quatre déterminations avec un produit fourni par Kahlbaum; moyenne, 9,7108. Cinq déterminations avec un produit fourni par Billaud; moyenne, 9,6813.

Moyenne commune..... $9^{\text{cal}},6961$

La nouvelle série, faite avec un échantillon fourni par M. Stoh-

mann, par MM. Berthelot et Recoura, a donné 9,688, ce qui ne diffère que d'un millième.

En adoptant la moyenne générale $9^{\text{cal}},700$, résultant de 27 déterminations faites avec trois appareils et pour trois groupes distincts d'expérimentateurs, on doit être fort près de la vérité.

Il en résulte pour 1 molécule : $+ 1241^{\text{cal}},6$ à volume constant : $+ 1242^{\text{cal}},7$ à pression constante. Pour la chaleur de formation par les éléments : $- 26^{\text{cal}},7$.

Phénol (Kahlbaum). — Distillé entre $182-182^{\circ},5$: le produit ne semblant pas absolument pur, nous l'avons de nouveau redistillé ; il a passé ensuite à point fixe 181° (temp. corr.). Chaleur de combustion pour 1 gramme (3 mesures) : moyenne, $7^{\text{cal}},816$.

Autre échantillon très pur donné par M. Beilstein (5 mesures) : moyenne, $7^{\text{cal}},8051$.

Moyenne commune $7^{\text{cal}},8105$

Les mesures de MM. Berthelot et Vieille, sur un échantillon très pur (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 10, p. 453), ont donné $7^{\text{cal}},8356$; résultat aussi concordant que possible pour un corps si difficile à obtenir dans une absolue pureté.

Acide benzoïque (Kahlbaum). — Recristallisé avec soin. Fond à 120° (4 déterminations) : moyenne, $6^{\text{cal}},3221$.

MM. Berthelot et Recoura ont obtenu (2 séries) : $6^{\text{cal}},345$.

Acide cuminique. — (5 mesures : moyenne, $7^{\text{cal}},5533$; soit, pour 1 molécule, $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2 = 164$ grammes : $+ 1239^{\text{cal}},3$, à volume constant; $1237^{\text{cal}},7$, à pression constante. L'excès sur l'acide benzoïque est $464,9$ ou $+ 155 \times 3$.

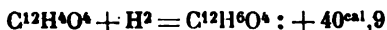
Quinon (Resublimé). — Analyse : C = 66,99; H = 4,05. Théorie : 66,67 et 3,68 (5 mesures); moyenne, $6^{\text{cal}},0613$.

MM. Berthelot et Recoura ont obtenu 6,102; résultat concordant dans la mesure de la pureté du quinon, laquelle laisse toujours quelque incertitude.

Hydroquinon $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^4 = 110$. — Recristallisé (6 mesures) : moyenne, $6^{\text{cal}},2295$; soit, pour 1 molécule, 110 grammes $+ 685^{\text{cal}},24$ à volume constant : $+ 684,9$ à pression constante.



On a encore



D'après l'action du brome, MM. Berthelot et Werner avaient

évalué cette quantité à + 43 (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 7, p. 124).

Pyrogallol $C^{12}H^6O^6 = 126$. — 4 mesures : moyenne, $5^{cal}, 0262$; soit, pour 1 molécule, + 733,3 à volume constant et à pression constante.

$C^{12} + H^6 + O^6 = C^{12}H^6O^6$ dégage..... + $137^{cal}, 7$

On a encore

$C^{12}H^6$ crist. + $O^2 = C^{12}H^6O^2$ crist..... + 36,6

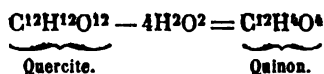
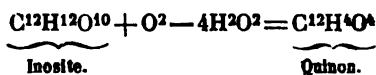
$C^{12}H^6O^2$ crist. + $O^2 = C^{12}H^6O^4$ hydroquinon..... + 52,2

$C^{12}H^6O^4$ hydroq. + $O^2 = C^{12}H^6O^6$ pyrogallol..... + 51,6

La presque égalité des deux derniers nombres montre la similitude des deux réactions successives qui changent le phénol en hydroquinon et en pyrogallol. Mais la première métamorphose, celle de la benzine en phénol, affecte un caractère un peu différent. Elle répond d'ailleurs à celle du formène en alcool méthylique (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 10, p. 453).

N° 157. — Sur le passage entre la série aromatique et la série grasse; par MM. BERTHELOT et RECOURA.

C'est un des problèmes qui préoccupent le plus les chimistes de notre temps que celui du passage entre les deux grandes séries qui partagent la chimie organique. Par voie synthétique, ce passage s'accomplit de la façon la plus nette dans la transformation polymérique de l'acétylène en benzine et dans les réactions pyrogénées congénères. Mais le passage au sein des êtres vivants est plus obscur. Cependant il a reçu quelque lumière des expériences de M. Prunier sur la quercite et de M. Maquenne sur l'inosite, matières sucrées qui se changent en dérivés quinoniques par des phénomènes de déshydratation :



L'acide quinique, rattaché d'une part au quinon par des réactions analogues, peut être d'autre part regardé comme un dérivé formique (carboxylique) de la quercite, alcool polyatomique, au même titre que l'acide benzoïque est un dérivé formique du phénol.

Nous avons pensé qu'il pouvait être utile de contrôler ces rela-

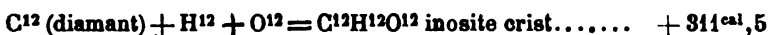
tions par la mesure des chaleurs de formation de ces divers principes. Ces chaleurs de formation se déduisent elles-mêmes des chaleurs de combustion.

Quercite $C^{12}H^{12}O^{10} = 164$. — Pour 1 gramme, $4^{cal}, 830$; soit, pour le poids moléculaire $+ 710^{cal}, 1$ à volume constant; $+ 709^{cal}, 8$ à pression constante. On en déduit la chaleur de formation :



Inosite $C^{12}H^{12}O^{12} = 180$. — Échantillon donné obligeamment par M. Marquenne, séché à 110° . Pour 1 gramme, $3^{cal}, 703$; soit, pour le poids moléculaire, $C^{12}H^{12}O^{12}$: $+ 666^{cal}, 5$ à volume constant et à pression constante.

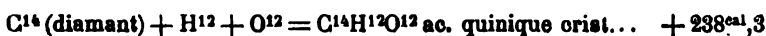
Chaleur de formation .



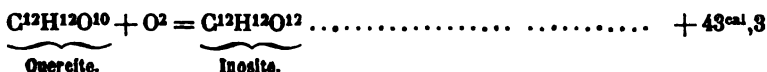
Ce nombre est voisin de la chaleur de formation des glucoses (vers 805^{cal}), mais un peu plus forte.

Acide quinique $C^{14}H^{12}O^{12} = 192$. — Séché entre 120 et 130° . Pour 1 gramme, $4^{cal}, 342$; soit, pour le poids moléculaire, $833^{cal}, 7$ à pression constante et à volume constant.

Formation par les éléments

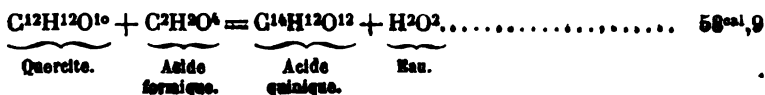


On déduit de ces données

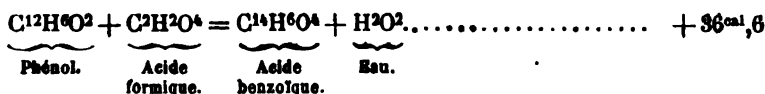


Ce nombre est intermédiaire entre la chaleur de transformation de la benzine en phénol ($+ 36^{cal}, 6$) et celle du phénol en hydroquinon ($+ 52^{cal}, 2$).

On a encore



Le changement du phénol en acide benzoïque



Remarquons encore que le changement de l'inosite en quinon, par déshydratation,



C'est un exemple de déshydratation avec changement de fonction, mais sans condensation moléculaire, accomplie avec dégagement de chaleur, contrairement à ce qui arrive dans les déshydratations ordinaires.

Ce dernier dégagement résulte des changements survenus dans les liaisons du carbone, par le fait de la transformation d'une molécule grasse en molécule aromatique.

De même le changement de la quercite en hydroquinon



Le changement de l'acide quinique en un acide oxybenzoïque correspondant dégagerait bien davantage



De même la condensation de l'acétylène en benzine répond à un dégagement de + 171 calories, incomparablement supérieur à la chaleur dégagée par la formation des polymères ordinaires, tels que le diamylène (+ 111^{cal},8) et les aldéhydes condensées.

Ainsi, dans tous ces cas, le passage d'un corps de la série grasse à un corps de la série aromatique par déshydratation est accompagné par un dégagement de chaleur considérable, c'est-à-dire par une déperdition d'énergie, correspondant avec l'excès de stabilité acquis par le noyau hydrocarboné fondamental.

N° 158. — Caprylidène du caprylène, son isomérisie avec le caprylidène de l'aldéhyde caprylique; par M. A. BÉHAL (1).

Le caprylidène dont je vais parler dans cette communication est isomérique de celui que j'ai décrit, il y a quelque temps, et qui avait été obtenu au moyen de l'aldéhyde caprylique (2); c'est le caprylidène découvert par Limpricht et Rubien (3).

Ces savants n'avaient pas essayé la réaction des réactifs cupriques et argentiques, de sorte que l'on ne savait point si ce carbure était acétylénique ou non.

Le caprylène qui a servi à mes expériences a été obtenu par la déshydratation de l'alcool caprylique, au moyen du chlorure de zinc : le produit passait de 125 à 130°, la majeure partie entre

(1) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

(2) *Bulletin*, t. 47, p. 33.

(3) LIMPRICHT et RUBIEN, *Zeitsch. für Chemie*, 1867.

126-128°. 85 grammes de carbure ont été additionnés de brome en présence de l'eau et en opérant dans la glace ; la combinaison s'est faite peu à peu. Quand tout le carbure fut tombé au fond du vase, on le lava avec une solution de soude étendue. La combinaison bromée devait donner théoriquement 206 grammes de produit : on en obtint 205. Le bromure fut chauffé au bain-marie pendant dix-huit heures, dans un appareil à reflux, avec de la potasse alcoolique, en grand excès (potasse, 1,000 ; alcool, 500).

L'alcool fut distillé au bout de ce temps, et la solution alcoolique fut traitée par l'eau. Le composé qui surnagea fut séché et distillé ; on recueillit tout ce qui passa avant 150° ; puis, dans une seconde rectification, ce qui passa de 130 à 136° ; le point d'ébullition est vers 132-133° : on obtint ainsi, du premier coup, environ 13 grammes de produit pur.

Ce composé, décrit par Limpricht et Rubien, ne se combine ni avec le chlorure cuivreux, ni avec le nitrate d'argent, tous deux en solution ammoniacale ; il se combine, en peu de temps, avec le bichlorure de mercure en solution aqueuse.

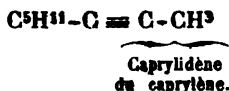
J'ai hydraté ce carbure au moyen de l'acide sulfurique, en prenant les précautions que j'ai indiquées pour son isomère (1).

Pour 12^{gr}.50 de carbure, j'ai obtenu, passant à la distillation, 8 grammes d'acétone. La durée d'absorption du carbure par l'acide sulfurique a été de quinze minutes ; le poids de cet acide était de 46 grammes. Dans une seconde expérience, avec 11 grammes de carbure, passant de 132 à 138°, j'ai obtenu un peu plus de 7 grammes d'acétone (2). Le poids d'acide sulfurique était de 20 grammes. Il m'a été très difficile d'obtenir un point fixe dans la distillation de cette acétone ; cependant, après les rectifications, il m'a semblé que ce corps passait de 167 à 168°. Le liquide tout entier passait de 158 à 174°. J'ai mis à part les portions avant 162° et les portions supérieures à 170°. L'une et l'autre de ces portions se sont combinées au bisulfite de soude, ce qui nous indique la présence d'une méthylacétone. Le point d'ébullition ne concorde cependant pas avec celui de la méthylhexylacétone, qui est situé vers 171°. D'ailleurs, la difficulté d'obtenir un point fixe semble devoir faire admettre la présence de l'éthylamylacétone. L'obtention de cette dernière peut, du reste, s'expliquer très facilement. En effet, si nous considérons la formule du caprylidène, nous voyons qu'il

(1) *Bulletin*, t. 47, p. 33.

(2) Dans ces deux expériences, il est resté après la neutralisation et la distillation un liquide huileux plus léger que l'eau qui est probablement un polymère du carbure.

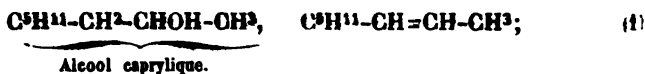
peut donner, avec l'acide sulfurique, deux dérivés isomériques :



Par hydratation, le premier de ces derniers donnerait l'éthylamylacétone ; le second, la méthylhéxylacétone



La formation de cette dernière nous indique : 1° que le caprylidène du caprylène est un carbure acétylénique substitué, car il ne réagit aucunement avec le chlorure cuivreux ou le nitrate d'argent ammoniacal ; 2° que ce carbure est le méthylamylacétylène $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^3$, isomère du caprydilène de l'aldéhyde caprylique $\text{C}^5\text{H}^9-\text{CH}^2-\text{C}\equiv\text{CH}$. En effet, l'alcool caprylique, par déshydratation, ne peut donner naissance, à moins de transposition moléculaire, aux deux carbures suivants :



Le second de ces carbures donnerait une combinaison bromée qui, par la potasse alcoolique, engendrerait un carbure acétylénique vrai, ce qui est contraire aux faits. Le second donnerait naissance à un carbure acétylénique substitué $\text{C}^5\text{H}^{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}^3$, le méthylamylacétylène, ce qui concorde avec les résultats ; cette dernière formule est donc celle du caprylidène du caprylène.

N° 159. — Sur quelques dérivés chlorés de l'éther acétique ;
par M. Maurice DELACRE.

Le chlore, en remplaçant successivement les 8 atomes d'hydrogène de l'éther acétique, peut donner naissance, suivant la théorie, à 48 dérivés qui diffèrent entre eux par le nombre d'atomes d'hydrogène qui ont été substitués, et par la place qu'occupaient ces derniers.

L'étude de ces éthers chlorés a été abordée par Malaguti (*). Il

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, (2) t. 70, p. 367.

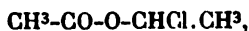
saturait de chlore l'éther acétique à la température ordinaire et chassait les produits volatils en chauffant jusqu'à 110°. Le résidu, lavé et desséché, lui a donné à l'analyse des chiffres qui conduisaient à la formule d'un éther bichloré. Schillerup (1) a montré depuis que ce corps n'était pas simple, mais qu'il était constitué par un mélange très complexe de produits que la distillation fractionnée permettait à peine de séparer.

Le Blanc (2) a repris la question après Malaguti ; outre plusieurs produits de divers degrés de chloruration, et auxquels l'auteur n'attache pas lui-même une grande confiance, il a isolé deux produits intéressants. Le premier est cristallin et répond à la formule $C^6H^2Cl^{14}O^4$; malheureusement Le Blanc n'a pas pu en répéter la préparation. Le second produit isolé par lui est l'éther perchloré, liquide épais bouillant vers 245°.

Si les résultats auxquels sont arrivés Malaguti et Le Blanc ne sont pas plus complets et plus certains, il ne faut s'en prendre qu'à la méthode qu'ils ont choisie. M. le professeur L. Henry m'a engagé à reprendre cette étude et à préparer les différents éthers dont la synthèse peut être actuellement prévue. La méthode synthétique avait l'avantage de fournir immédiatement des produits simples et dont la constitution pouvait être fixée à l'avance.

Deux réactions ont été utilisées pour obtenir ces éthers. La première, celle qui devait venir naturellement à l'esprit, consiste à faire réagir les chlorures d'acétyle chlorés sur les alcools éthyliques chlorés.

La seconde est celle qui a été employée d'abord par M. Maxwell Simpson, pour préparer l'éther répondant à la formule



à l'aide de l'aldéhyde et du chlorure d'acétyle.

Il est possible que l'action du chlore sur les éthers, que je décrirai plus loin, conduise à de nouveaux dérivés chlorés intéressants, dont la classification deviendrait plus facile par le présent travail.

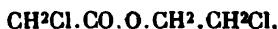
Éthers dérivés des alcools.

I. — Éthers dérivés du glycol monochlorhydrique.

L'acétate d'éthyle monochloré $CH^3.CO.O.CH^3.CH^2Cl$ a été obtenu par différentes méthodes et aussi par l'action du chlorure d'acétyle sur le glycol monochlorhydrique. Il bout à 145°.

(1) *Annalen*, t. 111, p. 129.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, (3), t. 10.

Le monochloracétate d'éthyle monochloré

obtenu par l'action du chlorure d'acétyle monochloré sur le même alcool bout, d'après M. Louis Henry (1), à 197-198°, sans décomposition. MM. Mulder et Brener (2) l'ont décrit comme ne bouillant sans décomposition que dans le vide. Les deux homologues supérieurs $\text{CHCl}^2.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$ et $\text{CCl}^3.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$ bouillent sans décomposition sous la pression ordinaire; il convient donc de donner la préférence à la première observation.

Bichloracétate d'éthyle monochloré $\text{CHCl}^2.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$. — On mélange peu à peu et en refroidissant les quantités de chlorure d'acétyle bichloré et de glycol monochlorhydrique correspondant aux poids moléculaires. On laisse la réaction marcher à froid, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On précipite par l'eau, on sépare après traitement alcalin, et on dessèche par le chlorure de calcium. Le produit bout sans décomposition à 209-212°, sous la pression de 767 millimètres; il possède une odeur agréable et aromatique; sa densité à 15° = 1,200.

Trichloracétate d'éthyle monochloré $\text{CCl}^3.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{Cl}$. — Cet éther se prépare de la même façon et aussi facilement que le précédent, au moyen du glycol monochlorhydrique et du chlorure d'acétyle trichloré. Il possède, comme lui, une odeur agréable et bout sans décomposition à 217°, sous la pression de 766 millimètres. Sa densité à 15° = 1,251.

0^{gr},3299 de substance ont donné, par la méthode à la chaux, 0^{gr},8255 de chlorure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	61,86	62,83

II. — *Éthers dérivés de l'alcool bichloré.*

L'acétate d'éthyle bichloré a été décrit précédemment (3); c'est un liquide, à odeur aromatique, qui bout sans décomposition à 166-168°.

Le monochloracétate d'éthyle bichloré $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CHCl}^2$. — Cet éther se prépare facilement en faisant agir le chlorure d'acétyle monochloré sur l'alcool bichloré, après avoir chauffé jus-

(1) *Comptes rendus*, 1883, p. 97, p. 1008.

(2) *Berichte*, t. 22, p. 1958.

(3) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. 13, n° 3; 1887.

qu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique ; on distille directement, toute précipitation par l'eau devenant inutile à cause de l'insolubilité de l'alcool bichloré dans ce dissolvant. Le produit se sépare, d'ailleurs, avec une grande netteté ; il bout à 215° (corr.) sous la pression de 760 millimètres. Fraichement distillé, il possède une odeur acide faible qui disparaît bientôt en laissant subsister seulement l'odeur aromatique du produit ; on peut percevoir nettement celle-ci en précipitant par l'eau un peu du mélange non distillé. La densité de cet éther à 15° = 1,216.

0^{gr},1996 ont fourni, par la méthode de Carius, 0^{gr},4434 de chlorure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	54,92	55,61

Bichloracétate d'éthyle bichloré $\text{CHCl}^2.\text{CO.O.CH}^2.\text{CHCl}^2$. — Il se prépare de la même manière que le précédent. Précipité par l'eau, il possède une odeur agréable qu'il perd à la distillation ; il acquiert alors une odeur légèrement acide qui disparaît par une longue conservation. C'est un liquide qui bout nettement à 223° (pression, 756^{mm}). Sa densité à 15° est de 1,25.

0^{gr},2658 ont donné, par la méthode de Carius, 0^{gr},6598 de chlorure d'argent.

	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	61,37	62,83

Trichloracétate d'éthyle bichloré $\text{CCl}^3.\text{CO.O.CH}^2.\text{CHCl}^2$. — La réaction du chlorure d'acétyle trichloré sur l'alcool bichloré marche aussi régulièrement que les deux précédentes. Le produit bout à 230°, sous la pression de 760 millimètres ; lorsqu'il n'a pas été distillé, il possède une odeur aromatique faible. Je n'ai pas pu le congeler dans un mélange de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique.

	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	68,89	68,13

III. — Éthers dérivés de l'alcool trichloré.

L'acétate d'éthyle trichloré a été préparé par M. Garzarolli en chauffant, en tube scellé, des quantités équivalentes de chlorure d'acétyle et d'alcool trichloré. Il le décrit comme bouillant, avec décomposition, à 167°. Ce point d'ébullition ne pouvait cadrer avec celui de l'acétate de l'alcool bichloré (166-168°) ; j'ai cru devoir vérifier s'il devait être maintenu.

J'ai appliqué le procédé de préparation que j'ai décrit pour l'acétate de dichloréthyle; après avoir chauffé, pendant deux jours, à une très douce chaleur, j'ai obtenu, en distillant directement, un éther bouillant à 170° (corr.), sous la pression de 747 millimètres. Après quatre distillations successives, le produit n'a pas éprouvé la moindre décomposition. Il est d'une limpidité parfaite et possède une odeur forte de menthe. Sa densité à 15° = 1,189.

J'ai ajouté à ce produit un peu de chlorure d'acétyle et je l'ai chauffé en tube scellé, au bain d'eau, pendant quatre heures. Le point d'ébullition n'a pas changé.

Monochloracétate d'éthyle trichloré $\text{CH}^3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CCl}^3$.

— Des quantités de chlorure d'acétyle et d'alcool trichloré correspondant aux poids moléculaires sont chauffées ensemble pendant quelque temps, puis distillées directement. Le produit bout à 220° (corr.) sous la pression de 767 millimètres. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur légèrement acide lorsqu'il a été distillé; à la longue, cette acidité disparaît pour faire place à une odeur aromatique faible. Je ne suis pas parvenu à le faire congeler dans un mélange réfrigérant de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique. Sa densité à 15° = 1,25.

Dichloracétate d'éthyle trichloré $\text{CHCl}^2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CCl}^3$. —

Sa préparation est identique; c'est également un liquide incolore, bouillant avec une décomposition très légère à 230-231° (pression 767^{mm}). Distillé sous pression réduite, il possède une légère odeur aromatique. Par la conservation, il s'altère en dégageant de l'acide chlorhydrique; il reste pourtant incolore. Je n'ai pas réussi à le congeler. Sa densité à 15° = 1,267.

Trichloracétate d'éthyle trichloré $\text{CCl}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CCl}^3$. —

Ce produit, préparé par la même méthode, bout à 236° sous la pression de 767 millimètres; il se manifeste en même temps un léger dégagement d'acide chlorhydrique; malgré cela, le produit distillé cristallise à la température ordinaire. Je l'ai redistillé sous pression raréfiée; il se présente alors en beaux cristaux incolores et doués d'une odeur très faible. Ils fondent à 24-26°. Ils se liquéfient peu à peu par la conservation en dégageant un peu d'acide chlorhydrique; le liquide reste cependant parfaitement limpide.

La série des éthers acétiques chlorés, que l'on peut préparer par la réaction classique des chlorures d'acétyle sur les alcools chlorés, est donc complète. Nous en donnons la liste dans le tableau qui suit.

Acétate d'éthyle bichloré.....	Eb. 167°	} 48° 8° 7°
Monochloracétate d'éthyle bichloré.....	Eb. 215°	
Dichloracétate d'éthyle bichloré.....	Eb. 223°	
Trichloracétate d'éthyle bichloré.....	Eb. 230°	

Si l'on considère une série verticale de ce tableau, on remarque qu'entre le point d'ébullition du premier terme et celui du second, il y a une différence considérable qui baisse brusquement entre le second et le troisième terme. La série la plus caractéristique est celle des acétates de l'alcool bichloré.

Ce fait est moins accusé dans les séries horizontales; il est surtout peu marqué dans les premières séries, où les différences diminuent d'une façon plus graduelle.

Acétate d'éthyle.....	Eb. 74°	} 71° 22° 3°
„ „ monochloré.....	Eb. 145°	
„ „ bichloré.....	Eb. 166-168°	
„ „ trichloré.....	Eb. 170°	

On pourrait rapprocher les séries verticales, qui correspondent aux degrés de chloruration de l'acide, de la série des acides acétiques chlorés.

Acide acétique.....	Eb. 118°	} 68° 4° 5°
„ „ monochloré.....	Eb. 185-187°	
„ „ bichloré.....	Eb. 189-191°	
„ „ trichloré.....	Eb. 195°	

Tandis que les séries horizontales auraient plus d'analogies avec la série des alcools chlorés qu'elles représentent.

Alcool éthylique.....	Eb. 76°	} 54° 16° 5°
„ „ monochloré.....	Eb. 130-131°	
„ „ bichloré.....	Eb. 146°	
„ „ trichloré.....	Eb. 151°	

ÉTHERS ACÉTIQUES DÉRIVÉS DES ALCOOLS ÉTHYLIQUES CHLORÉS (1).

Acétate d'éthyle (Eb. 74°)	71	Acétate d'éthyle monochloré (Eb. 145°)	22	Acétate d'éthyle bichloré (Eb. 165-168°)	3	Acétate d'éthyle trichloré (Eb. 170°)
70	52	48			50	
Monochloracétate d'éthyle (Eb. 144-146°)	53	Monochloracétate d'éthyle monochloré (Eb. 197-198°)	17	Monochloracétate d'éthyle bichloré (Eb. 215°)	5	Monochloracétate d'éthyle trichloré (Eb. 220°)
10	12	8			40	
Dichloracétate d'éthyle (Eb. 158°)	54	Dichloracétate d'éthyle monochloré (Eb. 209-212°)	19	Dichloracétate d'éthyle bichloré (Eb. 223°)	7	Dichloracétate d'éthyle trichloré (Eb. 230-231°)
11	7	7			6	
Trichloracétate d'éthyle (Eb. 167°)	50	Trichloracétate d'éthyle monochloré (Eb. 217°)	13	Trichloracétate d'éthyle bichloré (Eb. 230°)	8	Trichloracétate d'éthyle trichloré (Eb. 236°)

(1) Les chiffres placés près des accolades représentent les différences entre les points d'ébullition des deux corps voisins.

ÉTHERS OBTENUS PAR L'ACTION DES CHLORURES D'ACÉTYLE
SUR LES ALDÉHYDES.

Depuis que M. Maxwell Simpson a préparé le produit d'addition du chlorure d'acétyle à l'aldéhyde acétique, M. V. Meyer a préparé le dérivé correspondant du chloral, M. Natterer celui de l'aldéhyde monochlorée, et j'ai décrit récemment celui de l'aldéhyde bichlorée.

A la suite des premiers de ces auteurs, les chimistes ont généralement considéré ces produits d'addition comme des éthers acétiques dont la formule peut se rapporter à celle du produit type $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{O}.\text{CHCl}.\text{CH}^3$. Pour ce qui concerne le produit d'addition du chloral au chlorure d'acétyle $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{O}.\text{CHCl}.\text{CCl}^3$, MM. Curie et Millet (1) n'admettent pas cette manière de voir. Les réactions sur lesquelles se basent ces auteurs pour rejeter l'opinion de M. V. Meyer sont principalement l'action de la potasse caustique et de l'acétate de soude fondu. La potasse donne du chloral, de l'acétate et du chlorure de potassium; l'acétate de soude du chlorure de sodium et du chloral. Ces chimistes en concluent que le produit en question doit être considéré, non comme un éther, mais comme la « juxtaposition » des deux produits. Je crois cependant que les réactions de MM. Curie et Millet ne suffisent pas à justifier leur opposition. La potasse, dans ce cas, a donné $\text{CH}^3.\text{COOK}$ et $\text{CCl}^3.\text{CHCl}.\text{OH}$, lequel a donné naturellement $\text{CCl}^3.\text{COH}$ et HCl .

I. — Action des chlorures d'acétyle sur l'aldéhyde.

Lorsqu'on mélange du chlorure d'acétyle à de l'aldéhyde acétique (éb. 21°), le mélange s'échauffe jusqu'à atteindre environ 60 à 80° . La réaction est très intéressante avec la paraldéhyde; il se manifeste d'abord un froid très sensible, comme l'a déjà observé M. Franchimont (2), et, quelques instants après, le mélange s'échauffe par suite de la combinaison du chlorure acide avec l'aldéhyde dépolymérisée.

Le mélange d'aldéhyde acétique avec les chlorures d'acétyle mono, bi et trichlorés, devient rapidement noir et se résinifie; je n'ai rien pu retirer de ces réactions. J'ai fait, de plus, de nombreux essais avec le chlorure d'acétyle monochloré et la paraldéhyde; le mélange noircit aussi très rapidement. Une seule fois, j'ai obtenu quelques gouttes d'un produit plus lourd que l'eau, insoluble dans

(1) *Comptes rendus*, t. 83.

(2) *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 1.

une grande quantité de ce dissolvant, et qui a résisté à un traitement alcalin pendant douze heures. Séparé, et desséché par CaCl_2 , il m'a paru distiller entre 160 et 170° ; il a une odeur éthérée particulière et pique les yeux. Il s'altère assez rapidement en devenant noir.

II. — Action des chlorures d'acétyle sur l'aldéhyde monochlorée.

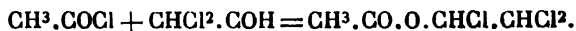
L'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde monochlorée anhydre donne un produit unique bouillant à $160-165^\circ$ (1). L'action du même corps sur l'hydrate d'aldéhyde monochlorée semble entièrement comparable à ce qui se passe entre $2\text{CH}_3\cdot\text{COCl}$ et $\text{CHCl}^{\text{OH}}\cdot\text{CH}^{\text{OH}}$ (voir plus loin). L'impossibilité dans laquelle je me suis trouvé, malgré de nombreux essais, de préparer l'aldéhyde monochlorée anhydre et son hydrate cristallisé, ne me permet pas de citer des expériences précises. En faisant agir le chlorure d'acétyle sur les solutions très concentrées de monochloraldéhyde que j'ai pu obtenir, je suis constamment arrivé à un produit bouillant sans arrêt entre 150 et 210° . Il y a donc tout lieu de croire que la réaction suivante se passe comme c'est le cas pour l'aldéhyde bichlorée :



Je ne suis arrivé à aucun résultat en faisant agir les chlorures d'acétyles chlorés sur l'aldéhyde monochlorée. Il faut peut-être attribuer cet insuccès à l'incomplète déshydratation de l'aldéhyde que j'ai employée.

III. — Action des chlorures d'acétyle sur l'aldéhyde bichlorée.

L'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde bichlorée *anhydre* marche quantitativement selon l'équation



Le produit possède une odeur agréable de fruits, analogue à celle du dérivé correspondant du chloral. Il bout à 185° . J'en ai donné ailleurs l'analyse. Ce corps dégage de l'acide chlorhydrique par la conservation.

L'acide acétique agit sur cet éther en dégageant de l'acide chlorhydrique; la réaction est faible, cependant. Le point d'ébullition du produit change par ce traitement et s'élève lentement

(1) *Monatshefte*, t. 2.

jusqu'à 230°; en même temps le liquide devient beaucoup plus épais.

Lorsqu'on fait agir le chlorure d'acétyle (2 mol.) sur l'hydrate d'aldéhyde bichlorée (1 mol.), on n'obtient qu'un produit qui bout sans point fixe entre 180 et 230°. Une seule fois, j'ai réussi à obtenir des cristaux. Ils étaient incolores et bouillaient sous la pression ordinaire de 220-222°. Fraîchement distillés, ils ont une odeur de chlorure acide. Ils fondent à 52°.

I. — 0^{gr},2705 on donné, par la méthode à la chaux, 0^{gr},3499 de chlorure d'argent et 0^{gr},0110 d'argent métallique.

II. — 0^{gr},3984 traités par la même méthode ont donné 0^{gr},5106 de chlorure et 0^{gr},0220 d'argent :

	Trouvé.		Calculé pour (CH ³ COO) ₂ CHCHCl ² .
	I.	II.	
Cl %.....	33,33	32,52	33,02

C'est donc l'acide acétique qui s'est formé suivant équation

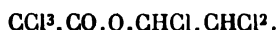


qui agit sur l'éther formé pour donner naissance au biacétate



Le chlorure d'acétyle monochloré et l'aldéhyde bichlorée réagissent très faiblement l'un sur l'autre. 22 grammes de chaque produit, chauffés ensemble au bain-marie en tube scellé pendant quarante-deux heures et distillés ensuite directement, ont passé en totalité sous 120°, sauf quelques gouttes de produit insoluble dans l'eau. J'ai chauffé à 150° pendant dix-huit heures le produit distillé. Le mélange est devenu noir, mais resté homogène; précipité par l'eau, séparé après traitement alcalin et placé pendant plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique, le peu d'éther qui se sépare bout à 226-228°, sous la pression de 756 millimètres sans décomposition apparente. C'est un liquide incolore, épais, à odeur aromatique.

0^{gr},8311 de substance ont donné 0^{gr},8134 de chlorure d'argent,



	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	60,71	62,83

J'ai obtenu ce produit par un traitement exactement semblable au précédent avec l'aldéhyde bichlorée et le chlorure d'acétyle

trichloré. Le mélange est devenu noir et semi-solide après la chauffe. Le produit brut, précipité par l'eau, m'a paru déposer quelques cristaux, mais ils n'ont pas reparu après la distillation, et le produit était en quantité trop minime pour que je puisse lui faire subir de nouvelles purifications. Il bout sans décomposition entre 235 et 240°.

IV. — *Action des chlorures d'acétyle sur le chloral.*

Le produit d'addition du chlorure d'acétyle au chloral anhydre s'obtient en quantités à peu près théoriques lorsqu'on chauffe le mélange à 100° pendant quatre jours. Dans les nombreuses préparations de ce corps que j'ai faites, j'ai toujours fixé son point d'ébullition à 193°; M. V. Meyer l'avait fixé à 185°. Je rappellerai que le produit d'addition du chlorure d'acétyle à l'aldéhyde bichlorée bout à 185°.

En chauffant ensemble pendant quelques jours les mélanges de chloral et de chlorures d'acétyle chlorés, je n'ai pas obtenu de quantités appréciables d'éther.

Ce travail a été fait au laboratoire de la faculté des sciences à l'université de Louvain; il me rappelle trop de bons souvenirs pour que je puisse manquer au devoir de remercier encore M. le professeur L. Henry du désintéressement avec lequel il m'a toujours prodigué ses bienveillants conseils.

N° 160. — *Combinaisons d'aldéhydes et du glycol;*

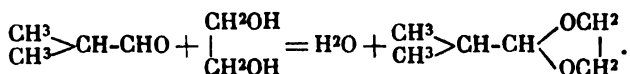
par M. H. LOCHERT,

I. ALDÉHYDE ISOBUTYLIQUE. — *Préparation.* — J'ai mis dans un matras un mélange de glycol et d'aldéhyde isobutylique dans la proportion de 2 molécules du premier pour 1 molécule du second. Ce mélange s'effectue avec une légère élévation de température. Le matras est scellé puis soumis à l'action d'un bain-marie. Après vingt-quatre heures de chauffe on remarque deux couches et durant deux à trois jours la couche supérieure va en augmentant; au bout de ce temps, elle reste stationnaire quelle que soit la durée de l'action du bain-marie.

Le huitième jour, j'ai ouvert le matras et décanté la couche supérieure qui a une odeur analogue, quoique beaucoup moins forte, à celle de l'aldéhyde isobutylique. Par un lavage au bisulfite de soude, on enlève les traces d'aldéhyde non combinée, et un lavage à l'eau en petite quantité enlève les résidus de glycol; enfin on sèche sur CaCl_2 .

Le produit distillé passe presque en totalité de 124 à 126°, et

représente le rendement à peu près théorique de la réaction de 1 molécule aldéhyde sur 1 molécule glycol.



La couche inférieure du matras n'est autre que du glycol en excès et servant à dissoudre l'eau issue de la réaction. Par la distillation, on obtient une petite portion de la combinaison restée en dissolution dans le glycol; cette portion est traitée avec la couche supérieure précédente.

Analyse élémentaire.

Matière employée.....	0,203 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,4601
Eau.....	0,1878

Soit en centièmes :

		Théorie.
C.....	61.81	62.06
H.....	10.27	10.34
	Théorie.	Calculée.
Densité de vapeur.....	4.016	3.8

Le liquide obtenu est incolore, très fluide, très réfringent, plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout dans la proportion de un dixième. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther.

CaCl² et KOH remettent le composé en liberté de sa dissolution aqueuse.

KOH caustique et les alcalis secs ne l'attaquent pas, car il conserve ses propriétés primitives après un contact de quelques heures.

La dissolution aqueuse saturée, chauffée, en tube scellé, au bain-marie durant deux jours, s'est séparée en deux couches; la couche supérieure est de l'aldéhyde, ce que j'ai prouvé par la combinaison avec le bisulfite, et la réduction de l'azotate d'argent ammoniacal; la couche inférieure est l'eau ayant dissous le glycol régénéré; il y a donc eu une véritable saponification du composé par H²O.

Action de l'azotate d'Ag. ammoniacal. — En chauffant à 100° durant cinq minutes, il n'y a aucune réaction; mais, si on continue l'action de la chaleur durant quinze ou vingt minutes, on obtient une réduction partielle. Cette réduction est de beaucoup facilitée par la présence de quelques gouttes d'une lessive de soude. La

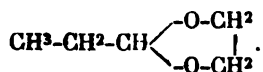
réduction précédente s'explique aisément après l'expérience de saponification du composé par l'eau, l'aldéhyde est régénérée et on se trouve en présence d'une propriété caractéristique du groupe aldéhydique. Cette saponification est de beaucoup facilitée par la présence de NaOH; elle s'effectue même à froid après une à deux heures, à chaud, elle est presque instantanée.

II. ALDÉHYDE PROPIONIQUE. — *Préparation.* — J'ai conservé le même procédé que dans le cas précédent. Les phénomènes généraux de la préparation sont les mêmes si ce n'est que les deux couches, très distinctes à chaud, se séparent très difficilement à froid. On sépare par une distillation fractionnée. Après avoir lavé et séché, on obtient un liquide très fluide, incolore, odeur analogue mais moins forte que celle de l'aldéhyde propionique et qui passe presque en totalité de 105-107°.

Solubilité dans H ² O.....	1/5
» alcool.....	Très soluble.
» éther.....	Très soluble.

Les propriétés chimiques sont absolument les mêmes que celles de la combinaison isobutylique.

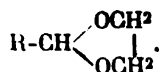
La formule du composé sera donc :



NOTA. — Je ferai connaître dans une prochaine communication une étude plus détaillée des propriétés physiques de ces composés.

N° 161. — Action du brome sur les combinaisons d'aldéhydes et du glycol; par M. H. LOCHERT.

En désignant les aldéhydes sous la formule générale R-CHO, les combinaisons précédentes seront réunies sous la forme générale



J'ai fait agir Br sur trois de ces composés; la réaction est générale. En laissant tomber le Br goutte à goutte dans une quantité déterminée du corps, il se produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau et un grand échauffement de la masse. J'ai refroidi à mesure et continué l'action de Br jusqu'à ce qu'il apparaisse une teinte rougeâtre. Durant l'opération, il se dégage des quantités relativement faibles de HBr, et, vers la fin, l'échauffe-

ment est nul et la masse s'épaissit; même dans le cas de la combinaison isobutylique, il se forme des lamelles cristallines, et la masse se solidifie.

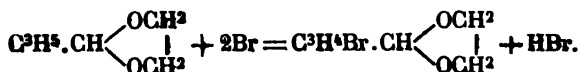
J'ai pesé les quantités de Br ajouté. Voilà les résultats de deux expériences :

1 ^{re} Combinaison aldéhyde éthylique	7 ^{gr}
Brome ajouté	12,5
La théorie pour deux atomes de brome indiquerait	12,7

La théorie pour 2 atomes de Br indiquerait 12^{gr}7; mais il faut remarquer qu'il s'est échappé de petites quantités de HBr durant l'opération.

2 ^{re} Combinaison aldéhyde isobutylique	4 ^{gr} ,45
Brome ajouté	6,05
Théorie	6,13

J'ai remarqué que HBr s'échappait lentement après la réaction et j'ai cherché à l'éliminer totalement par un courant d'air sec. Lorsque l'odeur acide eut disparu, l'augmentation totale du poids n'était plus que 3^{re}026; donc le reste avait disparu à l'état de HBr. Il est permis par conséquent de présumer que la réaction est la suivante :



NOTA. — Le composé cristallisé provenant de Br sur la combinaison isobutylique se liquéfie par suite du départ de HBr, et acquiert une odeur aromatique très agréable.

Pour enlever HBr, je traite le produit de la réaction par une dissolution de carbonate de KOH; il y a un fort dégagement de CO². Lorsque toute effervescence est achevée, on lave avec un peu d'eau et sèche sur CaCl².

La combinaison trouvée isobutylique distille entre 185-190°, avec décomposition partielle.

Tous ces bromures sont des liquides plus denses que l'eau et ayant l'aspect huileux.

Je terminerai prochainement cette étude dans un deuxième rapport.

Fait au laboratoire de M. Friedel.

N^o 162. — Sur quelques dérivés de l'acide saccharique et de l'acide mucique; par M. MAQUENNE.

I. — On sait, depuis les recherches de Baltzer (1) et de Werigo (2), que les éthers neutres des acides saccharique et mucique donnent

(1) *Liebig's Annalen*, t. 149, p. 241.

(2) *Ibid.* t. 129, p. 196.

avec le chlorure d'acétyle des dérivés tétracétylés isomériques.

J'ai essayé de préparer les acides correspondant à ces éthers en m'aidant du chlorure de zinc qui, ainsi que je l'ai déjà signalé plusieurs fois, permet d'atteindre facilement le maximum d'éthérification des alcools polyatomiques; il m'a paru remarquable que l'acide saccharique et l'acide mucique ne fournissent pas dans ces conditions les mêmes dérivés.

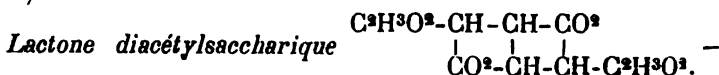
Acide tétracétylmucique $C^4H^4(CO^2CH^3)^4(CO^2H)^2 + 2H^2O$. — On obtient ce corps en faisant bouillir, jusqu'à dissolution complète, de l'acide mucique avec le double de son poids d'anhydride acétique et en présence d'un fragment de chlorure de zinc fondu; le dérivé acétique est précipité par l'eau, on le purifie par des lavages à l'eau et une cristallisation dans l'alcool.

L'acide tétracétylmucique forme de belles aiguilles blanches, efflorescentes, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool chaud; il fond à 266° (corr.) et présente une réaction fortement acide; néanmoins il ne forme pas de sels; les alcalis le saponifient immédiatement et donnent un mélange d'acétate et de mucate.

L'analyse a donné les résultats suivants sur un produit séché à 110° .

	Trouvé.	Calculé pour $C^{16}H^{16}O^{14}$.
Carbone total	44,15	44,44
Carbone acétique.....	24,53	25,37
Hydrogène.....	4,63	4,76

Le même produit non desséché perd à l'étuve 8,60 0/0 de son poids, ce qui correspond à deux molécules d'eau (théorie 8,70).



On peut préparer ce corps, comme le précédent, en traitant l'acide saccharique libre par l'anhydride acétique et le chlorure de zinc, mais les rendements sont faibles; il est préférable de verser goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré sur un mélange d'anhydride acétique (2 p.) et de saccharate monopotassique. Aussitôt que la réaction qui se déclare est calmée, on précipite par l'eau; le produit est lavé jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus de réaction acide, puis séché à froid. La lactone diacétylsaccharique se présente sous la forme de paillettes cristallines blanches, anhydres, extrêmement peu solubles dans les dissolvants usuels et fusibles sans décomposition à 188° (corr.); elle est sensiblement

volatile à cette température. Neutre aux réactifs, elle devient acide par ébullition avec l'eau et se dédouble alors peu à peu en acide saccharique et en acide acétique. La même saponification a lieu au contact des alcalis, beaucoup plus rapidement.

On a trouvé à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{16}O^8$.
Carbone total	46,09	46,51
Carbone acétique.....	18,38	18,60
Hydrogène.....	3,78	3,88

Ce corps paraît être identique à celui que Baltzer (*loc. cit.*) a obtenu en traitant l'acide saccharique par le chlorure d'acétyle et qu'il a appelé *anhydride diacétylsaccharique*.

Il est à remarquer que l'existence de cette double lactone démontre, dans l'acide saccharique et par conséquent aussi dans la mannite d'où il dérive, l'existence d'oxhydriles dans les deux positions symétriques β et β' .

II. — Bulow a fait voir récemment (1) que l'acide mucique s'unit à la phénylhydrazine, à la température de 140° , en donnant une diphenylhydrazide analogue à celles que fournissent dans les mêmes circonstances les acides malique et tartrique. J'ai reconnu que cette réaction se produit également à 100° quand on traite l'acide mucique ou l'acide saccharique par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium ; le dérivé se précipite lentement, à la façon des ozones, auxquelles, par son aspect, il ressemble singulièrement.

Diphenylhydrazide saccharique $(CHOH)_4(CO.Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — On l'a obtenue en maintenant au bain-marie 8 grammes environ d'acide saccharique (provenant de 10 grammes de saccharate monopotassique), autant de chlorhydrate de phénylhydrazine et 12 grammes d'acétate de sodium, le tout dissous dans 60 centimètres cubes d'eau ; la précipitation commence après un quart d'heure, elle est sensiblement complète après deux heures de chauffe. On obtient ainsi 3 grammes environ de produit que l'on purifie par des lavages à l'eau bouillante et à l'alcool.

La diphenylhydrazide saccharique est un corps blanc, légèrement jaunâtre, qui fond vers 210° en noircissant et dégageant des gaz ; insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, elle se dissout dans la potasse alcoolique chaude et recristallise par refroidissement sans retenir d'alcali. Avec l'acide sulfurique et le chlorure de fer, elle

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 236, p. 195.

donne la coloration rouge indiquée par Bulow comme caractéristique des phénylhydrazides.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}Az^{10}$.
Carbone.....	55,27	55,38
Hydrogène.....	5,37	5,64
Azote.....	14,64	14,36

Ce corps présente toutes les propriétés de la diphénylhydrazide métasaccharique que Kiliani vient d'obtenir avec le produit d'oxydation de l'acide arabinosecarbonique (1); il se pourrait qu'il lui fût identique.

Diphénylhydrazide mucique $C^4H^4(OH)^4(CO.Az^2H^2.C^6H^5)^2$. — J'ai cru devoir reprendre l'étude de ce corps, au point de vue analytique surtout, pour m'assurer qu'il présentait bien la constitution d'une phénylhydrazide et non celle d'une ozone. Je l'ai obtenu de la même manière que le composé précédent et j'ai pu vérifier l'exactitude des données et de l'analyse fournies par Bulow.

La diphénylhydrazide mucique est en paillettes jaune pâle, insolubles dans les dissolvants neutres, solubles dans la potasse alcoolique, mais sans former de sels; elle brunit vers 220° , et fond au voisinage de 240° en se décomposant.

Deux analyses concordantes ont donné, en moyenne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}Az^{10}$.
Carbone.....	55,41	55,38
Hydrogène.....	5,86	5,64
Azote.....	14,34	14,36

Remarque. — On vient de voir que, à l'égard de l'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc déshydratant, l'acide mucique et l'acide saccharique ne se comportent pas de la même manière : ce dernier, symétrique dans sa constitution, donne ainsi une dilactone, tandis que l'acide mucique n'en fournit pas; il semble donc que, dans la chaîne de l'acide mucique, qui paraît être linéaire comme celle de l'acide saccharique, puisque ces deux corps donnent par réduction le même acide adipique normal, l'une au moins des deux positions γ et γ' propres aux lactones constitue un point singulier. Si l'on suppose que, le groupe correspondant n'est pas hydroxylé on est forcément conduit à en admettre un autre renfermant deux oxydrides fixés sur le même atome de carbone : l'acide mucique et tous les corps du même groupe deviendraient alors des

(1) *Berichte*, t. 20, p. 2713.

hydrates acétoniques comparables à l'acide mésoxalique ou à l'acide dioxytartrique, mais plus stables que ceux-ci, puisqu'ils ne donnent pas les réactions des acétones et en particulier ne s'unissent pas de la même manière à la phénylhydrazine.

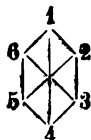
Le dédoublement de la dulcite et de l'acide mucique en acides oxalique et tartrique, par oxydation, dédoublement qui est presque identique à celui qu'on observe avec le lévulose, pourrait cependant être invoqué en faveur de la structure acétonique de ces composés et il ne nous paraît pas impossible d'admettre pour la dulcite, au moins provisoirement, et avec toutes les réserves qu'impose une question aussi délicate, la formule suivante, qui nous paraît rendre compte mieux que toute autre des propriétés des corps appartenant à cette série, et notamment la formation de dérivés du furfure dans la décomposition pyrogénée de l'acide mucique :



ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la constitution de la benzine ; Ad. CLAUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1422). — Sans apporter aucun argument nouveau en faveur de son hypothèse, l'auteur propose une fois de plus, pour exprimer la constitution de la benzine, la formule qu'il a indiquée autrefois, et qu'on peut représenter par le schéma.



Il considère comme sans valeur les objections qui ont déjà été faites à cette formule. Il considère également, comme n'infirmit en rien son hypothèse, les travaux de Baeyer (*Bull.*, t. 40, p. 709) et de Thomsen (*Bull.*, t. 47, p. 776) sur le même sujet. AD. V.

Recherches sur la constitution des carbures C_6H_{12} du pétrole du Caucase ; W. MARKOWNIKOFF et J. SPADY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1850). — Beilstein et Kurbatoff ont

montré que l'octonaphtène C^8H^{10} , traité par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, fournit du trinitro-m.-xylène; ils ont conclu de là que cet hydrocarbure et ses homologues doivent être envisagés comme appartenant à la série des dérivés hexahydrogénés de la benzine et de ses homologues. En observant que les dérivés trinitrés de la série aromatique que l'on peut obtenir au moyen des carbures du pétrole du Caucase ne se forment jamais qu'en très petite quantité, Markownikoff et Ogloblin ont pensé, au contraire, que ces hydrocarbures appartiennent à une série différente, et que la petite quantité de dérivés nitrés de la série aromatique qu'ils fournissent est due à une faible proportion de composés hexahydro-aromatiques qu'ils renferment comme impureté. Depuis que cette hypothèse a été émise, les travaux de Konowaloff ont montré que certains composés hydro-aromatiques, tels que l'hexahydro-mésitylène et l'hexahydropseudocumène ne fournissent jamais que de très faibles quantités des dérivés trinitro-aromatiques correspondants, de telle sorte que la question de la constitution des carbures du pétrole du Caucase est loin d'être élucidée, et que de nouvelles expériences à ce sujet ont paru nécessaires.

Les auteurs ont tout d'abord cherché à oxyder les carbures en question par le permanganate de potassium, soit en solution acide, soit en solution neutre; mais ils n'ont pu obtenir ainsi aucun résultat.

Ils ont alors étudié l'action du soufre: on sait que les dérivés dihydropyridiques, chauffés avec du soufre, se convertissent en dérivés pyridiques; et, d'autre part, les carbures du pétrole du Caucase, chauffés avec du soufre, donnent de l'hydrogène sulfuré.

L'octonaphtène C^8H^{10} , bouillant à $118-120^\circ$, a d'abord été chauffé avec un mélange d'acides sulfurique (5 p.) et nitrique (1 p.), puis lavé à la soude, séché et rectifié. Ainsi purifié, ce carbure (70^{gr}) a été chauffé avec du soufre (12^{gr}) à $210-220^\circ$; il se dégage de l'hydrogène sulfuré; le produit, soumis à la distillation fractionnée, passe presque entièrement à $118-123^\circ$, et ne laisse que 2-3 grammes de résidus à point d'ébullition élevé. Chauffé avec un mélange d'acides sulfurique (2 p.) et nitrique (1 p.) pendant dix minutes, le carbure fournit alors une faible quantité ($1^{\text{gr}},5$) de trinitro-m.-xylène: après séparation de ce dérivé, le reste du produit a conservé l'aspect et le point d'ébullition ($118-120^\circ$) du carbure initial. Si l'on répète sur ce produit le traitement successif au soufre, puis au mélange nitro-sulfurique, on obtient une nouvelle proportion de trinitro-m.-xylène et une portion de carbure restée encore inaltérée. Ces expériences semblent donc démontrer que le soufre, tout en donnant des com-

posés sulfurés à point d'ébullition élevé, agit sur une portion du carbure pour lui enlever de l'hydrogène et le convertir en m.-xylène, résultat qui n'est guère intelligible qu'en admettant que l'octonaphtène est bien en réalité l'hexahydro-m.-xylène.

A l'appui de cette manière de voir vient encore l'expérience suivante : si l'on traite l'octonaphtène par l'acide sulfurique fumant, on observe une forte élévation de température et un dégagement d'acide sulfureux; en même temps, le carbure se dissout en totalité avec formation d'un mélange d'acides mono- et disulfonés du m.-xylène.

AD. F.

Sur les combinaisons aromatiques du plomb ;
A. POLIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 716). — On ne connaissait pas de combinaisons aromatiques du plomb; l'auteur a tenté d'en préparer par les diverses méthodes qu'on emploie généralement. Il y est arrivé par le procédé suivant.

Plombtétraphényle $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. — On met dans un ballon 500 grammes d'alliage de plomb et de sodium finement pulvérisé avec 500 grammes de benzine bromée et 20 centimètres cubes d'éther acétique, et on chauffe le tout au réfrigérant ascendant sur un bain d'huile pendant soixante heures. L'alliage, qui contient 80/0 de sodium, est préparé en projetant de petits morceaux de sodium dans du plomb fondu. Il se forme ainsi un alliage concret qui se pulvérise facilement.

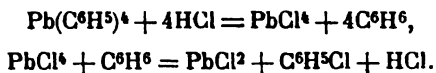
Une fois l'opération terminée, on distille dans le vide, et le résidu est épuisé à plusieurs reprises par de la benzine bouillante. Celle-ci est elle-même distillée dans le vide, et le résidu donne, par le refroidissement, une masse bien cristallisée. Redissoute dans la benzine chaude, elle donne, par refroidissement, de petites aiguilles jaunes de plombtétraphényle. L'auteur en a ainsi obtenu 19 grammes. Il a pu obtenir son produit pur et incolore en le faisant recristalliser dans l'éther bouillant. La matière est en cristaux incolores ressemblant beaucoup au siliciumtétraphényle.

Pour faire le dosage du plomb, l'auteur dissout la substance dans l'acide sulfurique concentré, puis il verse une solution de permanganate de potassium tant qu'il est décoloré. On étend ensuite d'eau et l'on recueille le sulfate de plomb.

Le plombtétraphényle fond à 224-225° et brunit en se décomposant à 270°; sa densité à 20° est 1,5298. Il est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la ligroïne et l'acide acétique cristallisable, soluble surtout à chaud dans la benzine, le chloroforme et le sulfure de car-

bone. Il brûle avec une flamme fuligineuse, en donnant un résidu jaune d'oxyde de plomb.

Il ressemble beaucoup au siliciumtétraphényle; ce dernier se distingue de lui par sa grande stabilité, car il peut être distillé au-dessus de 520°. Chauffé en tube scellé à 250° avec de l'acide chlorhydrique concentré, le plombtétraphényle se décompose en benzine et PbCl^4 , mais ce dernier, qui n'est pas stable, se décompose en PbCl^2 et chlore, qui donne avec la benzine des produits de substitution :



On a trouvé en effet dans les tubes du chlorure de plomb, de la benzine et de la benzine chlorée.

Le plombtétraphényle se comporte très différemment du plombtétréthyle; en effet, ce dernier est transformé par l'acide chlorhydrique en $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Cl}$ et éthane. L'iode donne avec le plombtétraphényle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{I}^3$ et avec le plombtétréthyle $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$.

L'acide nitrique à froid décompose complètement le plombtétréthyle, mais l'acide nitrique fumant à l'ébullition donne, outre une quantité considérable de nitrobenzine, un nouveau corps, le nitrate de plombdiphényle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^2(\text{AzO}^3)^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Ce nitrate cristallise dans l'eau acidulée par l'acide nitrique, où il est assez soluble, en petites lamelles incolores. Il est aussi soluble dans l'alcool et ne fond pas sans se décomposer.

Nitrate basique de plombdiphényle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^2(\text{OH})\text{AzO}^3$. — Il se dépose sous forme d'une poudre blanche quand on essaye de dissoudre dans l'eau non acidulée le corps précédent.

Iodure de plombdiphényle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{I}^3$. — On le prépare en traitant une solution chloroformique de plomb tétraphényle par une solution d'iode dans le chloroforme. Par évaporation du dissolvant, on obtient des cristaux jaune d'or qui ressemblent à de l'iodure de plomb et qui fondent à 101-103°.

Bromure de plombdiphényle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{Br}^3$. — On l'obtient en traitant la solution de nitrate de plombdiphényle par le bromure de potassium; c'est un volumineux précipité blanc, soluble dans les dissolvants ordinaires.

Plombtétraparatolyle $\text{Pb}(\text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}_3)_4$. — On l'obtient en chauffant ensemble au réfrigérant ascendant sur un bain d'huile, pendant cinquante heures, 120 grammes de parabromotoluène pur, 300 grammes d'alliage de plomb et de sodium à 8 0/0 de sodium,

40 grammes de toluène et 4 centimètres cubes d'éther acétique. On distille dans le vide et on épuise par la benzine; on obtient ainsi de petites aiguilles, un peu plus solubles dans les divers solvants que le plomblétraphényle, qui fondent à 239-240°. L. BV.

Sur le dichromate d'aniline; CH.-GIRARD et L. L'HOTE (*C. R.* 1887, t. 104, p. 1725). — On ne peut obtenir de chromate d'aniline en traitant l'aniline par l'acide chromique, qui serait immédiatement réduit; on obtient un dichromate bien défini en mélangeant des solutions saturées et très froides de dichromate de potassium et de chlorhydrate d'aniline. Il se forme des cristaux jaunes, qu'on égoutte rapidement à la trompe, et qu'on sèche dans le vide.

Ce sel $2\text{CrO}_3, \text{C}^6\text{H}^4\text{AzH}_3, \text{H}^2\text{O}$ est en prismes clinorhombiques, peu solubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante. L'air et la lumière l'altèrent quand il est humide. A l'état sec, il se conserve parfaitement.

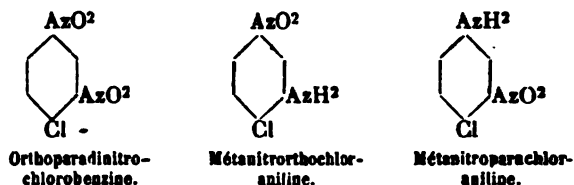
Il se décompose par la chaleur dès 108°, brûle en présence d'un corps enflammé ou par le choc. Traité par l'eau chaude, l'aniline ou son chlorhydrate, il donne plusieurs produits colorés.

P. A.

Sur la métanitroparachloraniline; Ad. CLAUS et A. STIEBEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1379). — On n'avait pas encore préparé le second dérivé nitré de la parachloraniline, celui qui a le groupe AzO^2 dans la position méta par rapport au groupe amidogène. Les auteurs l'ont obtenu de deux manières différentes : par la réduction de l'orthoparadinitrochlorobenzine et par nitration directe de la parachloraniline.

La réduction se fait en dissolvant le corps dans l'alcool absolu, ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'étain. On évapore la solution fortement colorée en rouge; elle devient brune et sirupeuse et, quand on y ajoute de l'eau, il se forme un précipité brun floconneux qui, après purification par cristallisation, se transforme en aiguilles jaunes qui fondent à 116-117°. Cette substance est la métanitrothochloraniline qui est déjà connue. Mais, si on filtre la solution acide de chlorure stanneux, qu'on la débarrasse de l'étain par l'hydrogène sulfuré, qu'on filtre et qu'on neutralise par l'ammoniaque, il se forme un nouveau précipité, qui, après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther de pétrole,

se transforme en aiguilles jaunes qui fondent à 102-103°, et sont la métanitroparachloraniline



On obtient un meilleur rendement en métanitroparachloraniline par nitration directe de la parachloraniline. Il est nécessaire d'opérer avec un grand excès d'acide sulfurique concentré. On dissout la parachloraniline dans 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on refroidit dans un mélange réfrigérant, et on introduit avec précaution la quantité calculée d'acide nitrique fumant de densité 1,52. On ajoute ensuite 4 à 5 volumes d'eau, une partie du produit se précipite, le reste fait de même quand on neutralise par l'ammoniaque. On purifie par plusieurs cristallisations et l'on obtient 50 0/0 du rendement théorique en métanitroparachloraniline fondant à 102-103°.

C'est une base un peu plus forte que la métanitrorthochloraniline. Elle donne un chloroplatinate qui vers 270° noircit en se décomposant.

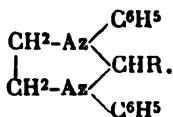
L'acétanilide se sépare de l'eau bouillante sous forme de petites aiguilles jaunes fondant à 99-100°.

L. BV.

Action de l'aniline sur l'éther diéthylsuccinique dibromé; N. LOPATINE (*C. R.* 1887, t. 103, p. 230). — On fait bouillir douze heures 10 parties d'éther diéthylsuccinique dibromé $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}_2(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)_2$, 20 parties d'aniline et 40 parties d'alcool à 95°. Après refroidissement, on lave à l'alcool froid, et la masse solide est dissoute dans l'alcool bouillant, qui abandonne par refroidissement des aiguilles soyeuses de $[\text{CH}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5]_2$ fondant à 145°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et la benzine.

P. A.

Produits de condensation de l'éthylène-aniline avec les aldéhydes, F. MOOS. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 732). — Ces produits répondent à la formule générale



On les obtient en chauffant au bain-marie, ou à une température un peu plus élevée, molécules égales des corps mis en réaction. Ils sont tous attaquables par les acides étendus qui les dédoublent en leurs composants :

1° *Aldéhyde benzoïque et éthylène-aniline*. — Le corps obtenu $C^{21}H^{20}Az^2$ est en aiguilles incolores fusibles à 137°. Il distille sans décomposition.

2° *Aldéhyde cuminique*. — Le produit brut est sirupeux ; un traitement par l'alcool l'amène à l'état de longues aiguilles blanches, fondant à 124-125° et répondant à la formule $C^{24}H^{22}Az^2$.

3° *Aldéhyde salicylique*. — On fait cristalliser le produit brut dans un mélange à parties égales d'alcool absolu et l'éther de pétrole. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses fusibles à 116°, contenant $C^{21}H^{20}Az^2O$ que l'alcool étendu peut partiellement dédoubler dans les corps primitifs.

4° *Aldéhyde anisique*. — On obtient des prismes incolores, fusibles à 164°, ayant pour formule $C^{22}H^{22}Az^2O$.

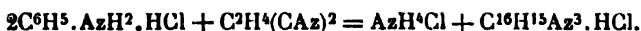
5° *Aldéhyde isobutylique*. — On obtient le corps $C^{18}H^{22}Az^2$ en grosses aiguilles incolores fondant à 95°.

6° *Cœnanthol*. — Le produit obtenu $C^{21}H^{22}Az^2$ est très soluble dans l'éther, très peu dans la benzine et l'éther de pétrole ; l'alcool absolu l'abandonne en longues aiguilles brillantes fusibles à 79°.

CH. C.

Action du chlorhydrate d'aniline sur le cyanure d'éthylène; R. BLOCHMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1856).

—Lorsqu'on chauffe à l'ébullition un mélange de cyanure d'éthylène et d'aniline avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, le mélange se trouble et se prend par le refroidissement en une masse solide, qui donne par cristallisation dans l'eau bouillante de fines aiguilles constituant le chlorhydrate de *diphénylsuccinimidine* $C^{16}H^{15}Az^3.HCl$. L'équation est la suivante :



Le meilleur procédé pour préparer ce nouveau corps consiste à chauffer à 154° un mélange de cyanure d'éthylène (4^{gr.}) et de chlorhydrate d'aniline (20^{gr.}) jusqu'à ce qu'un thermomètre placé dans la masse monte à 180-190° et commence ensuite à redescendre. On laisse alors refroidir, on pulvérise la masse, on la lave à l'eau froide, et on la fait cristalliser dans l'eau bouillante.

Le chloroplatinate $(C^{16}H^{15}Az^3.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin orangé, insoluble dans l'alcool.

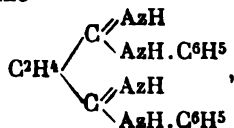
La base libre, obtenue en traitant par la quantité théorique de

potasse titrée le chlorhydrate en suspension dans l'alcool, forme des cristaux grisâtres, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Traitée par les acides sulfurique, bromhydrique, iodhydrique ou nitrique, elle fournit les sels correspondants, qui cristallisent dans l'eau en fines aiguilles.

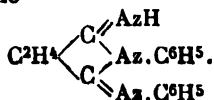
Chauffé pendant quelque temps avec de l'eau bouillante, le chlorhydrate de diphénylsuccinimidine se décompose en donnant du sel ammoniac, de l'aniline, et un nouveau corps, fusible à 154°, et ayant pour formule $C^{10}H^9AzO^2$.

Lorsqu'on fait bouillir pendant deux heures dans un appareil à reflux un mélange de chlorhydrate de diphénylsuccinimidine avec 50 fois son poids d'alcool absolu, on voit se déposer par le refroidissement les deux tiers de la matière employée. La solution filtrée donne par addition d'éther des cristaux fusibles à 125°, 5, très solubles dans l'alcool et dans l'eau, ayant pour composition $C^{12}H^{13}Az^2O^2.HCl$. Enfin, les eaux-mères fournissent un liquide noirâtre, épais, qui bout à 182-206° en se décomposant et en donnant de l'aniline mélangée d'un peu d'éthylaniline.

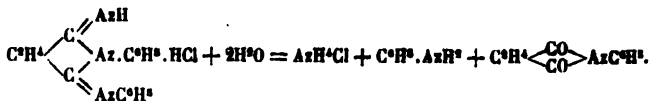
La formation de tous ces composés peut s'expliquer de la manière suivante : L'aniline donnerait avec le cyanure d'éthylène de la diphénylsuccinimidine



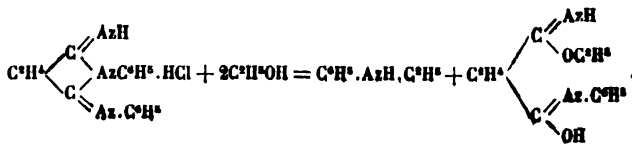
qui perdrait immédiatement de l'ammoniaque pour se transformer en diphénylsuccinimidine



La décomposition du chlorhydrate de diphénylsuccinimidine par l'eau se produit suivant l'équation :



Enfin, la décomposition par l'alcool s'explique par l'équation :



AD. F.

Sur la benzoylphénylhydrazine dissymétrique,
A. MICHAELIS et **Fr. SCHMIDT** (*D. ch. G.*, t. 30, 1718-1718). — Dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. 47, p. 794) les auteurs ont indiqué la préparation de la benzoylphénylhydrazine dissymétrique, qu'ils appellent aujourd'hui α -benzoylphénylhydrazine, en donnant à la base symétrique de Fischer le nom de β -benzoylphénylhydrazine. Ils ont modifié le procédé de préparation indiqué dans le mémoire cité plus haut, en ce qu'au lieu d'isoler la base à l'état de chlorhydrate, ils préfèrent la transformer en sulfate, ce sel étant moins soluble et par suite plus facile à purifier par cristallisation.

Le chlorhydrate d' α -benzoylphénylhydrazine



forme des aiguilles incolores, fusibles à 202°, très solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, surtout dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

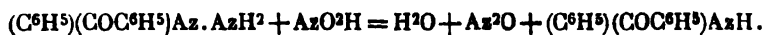
Le bromhydrate fond à 191°.

Le sulfate $[(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{Az}^2\text{H}^2]^2\text{SO}^4\text{H}^2$ se présente en fines aiguilles, fusibles avec décomposition à 191°, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

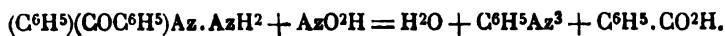
Le nitrate $(\text{C}^6\text{H}^5)(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})\text{Az}^2\text{H}^2.\text{AzO}^3\text{H}$ cristallise en longues lamelles très solubles dans l'eau, et fusibles avec décomposition à 145°.

Le picrate fond à 122°.

Traitée en solution acide par le nitrite de potassium, l' α -benzoylphénylhydrazine donne immédiatement un précipité cristallin, blanc, qui se décompose, lentement à froid et rapidement à chaud, en donnant du protoxyde d'azote et de la benzoylaniline suivant l'équation



Traitée en solution chlorhydrique neutre par le nitrite de potassium, l' α -benzoylphénylhydrazine fournit un précipité qui ne tarde pas à jaunir, et qui se décompose par la chaleur en diazobenzol-imide et acide benzoïque, suivant l'équation :



α -Benzoyl- β -acétylphénylhydrazine $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \end{array} > \text{Az}.\text{AzH}.\text{COCH}^3.--$

On chauffe un mélange d' α -benzoylphénylhydrazine et d'anhydride acétique dans un appareil à reflux, ou mieux en tube scellé à 180°,

et on fait recristalliser dans l'alcool le produit de la réaction. On obtient ainsi de longues aiguilles fusibles à 152-153°, répondant à la formule ci-dessus. Ce corps est identique avec celui qu'on obtient en chauffant à 100° un mélange de chlorure de benzoyle et de β -acétylphénylhydrazine.

Benzoylphénylsemicarbazide $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \end{smallmatrix} > \text{Az-AzH-CO} \cdot \text{AzH}^3. -$

On l'obtient en traitant une solution faiblement acide de la base par un léger excès de cyanate de potassium; on purifie par dissolution dans l'alcool et précipitation par la benzine : croûtes cristallines fusibles à 202-203°.

Diphénylbenzoylsulfosemicarbazide



obtenu par l'action du phénylsénévol sur une solution alcoolique de la base, ce corps se présente en cristaux fusibles à 310°, peu solubles dans l'alcool même bouillant, très peu solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme.

Benzylidènebenzoylphénylhydrazide



— On chauffe doucement une solution alcoolique de la base avec la quantité équivalente d'aldéhyde benzoïque; on obtient par le refroidissement des aiguilles soyeuses, fusibles à 122°, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool. Ce corps ne réduit la liqueur de Fehling qu'après une ébullition prolongée.

Acétonebenzoylphénylhydrazide $\begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^7\text{H}^5\text{O} \end{smallmatrix} > \text{Az-Az=C(CH}_3\text{)}_2. -$

Même préparation, au moyen de l'acétone : beaux cristaux prismatiques, fusibles à 115°,5, très solubles dans l'acétone et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'eau.

Acétophénonebenzoylphénylhydrazide



Ce composé se dépose à la longue lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'acétophénone et de benzoylphénylhydrazine en solution alcoolique : il cristallise en aiguilles incolores fusibles à 124°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. AD. F.

Sur l'o.-azoxytoluène, A.-L. GUTERMANN, (D. ch. G., t. 20, p. 2016). — Schultz a obtenu (Bull., t. 43, p. 501) par l'action du chlorure d'étain sur l'o.-azotoluène un composé azoté,

volatil avec les vapeurs d'eau et cristallisant en aiguilles fusibles à 59°. L'auteur, en étudiant ce produit a reconnu qu'il est identique à l'o.-azoxytoluène que Klinger et Pitschke ont préparé par l'action du méthylate de sodium sur l'o.-nitrotoluène. On l'obtient également par réduction partielle du nitrotoluène en solution alcaline alcoolique au moyen du zinc en poudre; par réduction plus complète, il se forme l'o.-azotoluène fusible à 55°, et l'o.-hydrazotoluène qui, par l'action des réducteurs en présence d'acide se transforme immédiatement en o.-toluidine fusible à 129°. F. R.

Recherches sur les dérivés benzylques de l'hydroxylamine; F. WALDER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1751).—

Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 47, p. 792), l'auteur a montré que l'action de l'iodure de méthyle, en présence de l'éthylate de sodium, convertit la dibenzylhydroxylamine en une nouvelle base ayant pour formule $O < \begin{smallmatrix} Az(CH^2.C^6H^5)^2 \\ Az(CH^2.C^6H^5)^3 \end{smallmatrix}$. Ce composé, qui est une sorte d'éther proprement dit de la dibenzylhydroxylamine, fournit par l'action de l'acide chlorhydrique dilué à 220° les mêmes produits que la dibenzylhydroxylamine elle-même, savoir de l'aldéhyde benzoïque, un peu de benzylamine et quelques résines.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de dibenzylhydroxylamine par l'iodure d'éthyle, en présence du sodium, la réaction est toute différente de celle qui se produit avec l'iodure de méthyle. On obtient un mélange de deux bases, dont l'une est liquide et l'autre cristallisée. La base liquide n'est autre que la *dibenzyléthylamine*, $Az(CH^2.C^6H^5)^2(C^2H^5)$. Quant à la base cristallisée, elle répond à la formule $C^{13}H^{21}Az$; elle fond à 83-84°, se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther, et fournit un chloroplatinate bien cristallisé, ayant pour composition $(C^{13}H^{21}Az.HCl)^3PtCl_4$. L'auteur attribue

provisoirement à cette base la constitution $Az \begin{smallmatrix} (C^2H^5)^2 \\ CH < \begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$.

En traitant la dibenzylhydroxylamine dissoute dans l'alcool propylique par l'iodure de propyle et le sodium, on obtient de l'éther propylique normal, de la benzylamine et une petite quantité de benzoate de benzyle.

L'action simultanée du sodium et de l'iodure de cétyle sur une solution alcoolique de dibenzylhydroxylamine fournit de même de la benzylamine, de l'éther benzylque et de l'éther éthylcétyle $C^6H^5-O-C^{16}H^{33}$; ce dernier composé cristallise en fines aiguilles fusibles à 20°,5.

L'auteur termine son mémoire par la description du *chloromercurate de dibenzylhydroxylamine* $\text{Az}(\text{C}_7\text{H}_7)^2(\text{OH})\text{HCl}\cdot\text{HgCl}_2$, qui se présente en lamelles blanches solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'eau, et du *picrate* $\text{Az}(\text{C}_7\text{H}_7)^2\cdot\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Az}^3\text{O}^7$, qui forme des lamelles jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther et fusibles à 151° .

Il ajoute enfin que la dibenzylhydroxylamine présente la propriété de se colorer en jaune par le chlorure ferrique. AD. F.

Sur la question de la constitution des acides aniliques (note préliminaire); S. SALZMANN (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1997). — En soumettant le tribromophénol symétrique à l'action de l'acide pyrosulfurique, à la température de $110-115^\circ$, on voit se dégager un mélange d'anhydrides sulfureux et sulfurique, et en même temps le tribromophénol se convertit en un mélange de bromanile et d'acide bromanilique. Ces deux produits peuvent être isolés facilement : il suffit en effet de laver la masse avec de l'eau et de la traiter ensuite par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide bromanilique : on achève la purification de chacun des deux composés par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable.

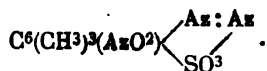
Le bromanile et l'acide bromanilique ainsi obtenus ont été identifiés par l'analyse et par l'étude de toutes leurs propriétés physiques; ils ne présentent aucune différence avec le bromanile et l'acide bromanilique ordinaire. D'après ce mode de préparation (au moyen du tribromophénol symétrique), l'acide bromanilique devrait renfermer ses deux atomes de brome en position méta.

Or, l'acide bromanilique obtenu par Hantzsch (*D., ch. G.*, t. 20, p. 1303), en traitant par le brome l'acide quinonedioxy para dicarbone, renferme ses deux atomes de brome en position para .

Ces deux acides bromaniliques sont-ils identiques, malgré cette différence de constitution, ou bien sont-ils simplement isomériques, malgré une complète identité de propriétés physiques? C'est ce que l'auteur se propose de décider par l'étude de leurs dérivés.

AD. F.

Sur l'acide nitropseudocumidinesulfonique; F. MAYER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2066). — L'auteur a parlé, dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. 49, p. 288), d'un acide obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique ammoniacale de trinitropseudocumine. Cet acide est un véritable acide sulfonique que l'auteur a pu diazoter sans éliminer le groupe sulfuryle.

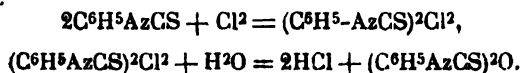
Acide diazonitropseudocumènesulfonique

On l'obtient en ajoutant au sel de sodium de l'acide nitropseudocumidinesulfonique la quantité calculée de nitrite de sodium en solution, et introduisant ce mélange dans de l'acide chlorhydrique étendu, refroidi par de la glace.

L'acide diazoté se sépare sous forme d'un précipité volumineux. En le combinant avec le β -naphtol, l'auteur a obtenu le composé $\text{C}^6(\text{CH}_3)^3\text{AzO}^2.\text{SO}^3\text{H}.\text{Az} \begin{array}{c} \text{AzH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}^{10}\text{H}^6$, dont le sel de potassium cristallise en feuillets orangés et le sel de calcium en feuillets rouges, doués tous deux d'un reflet métallique. F. R.

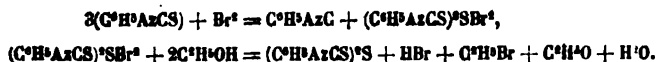
Produits d'addition de l'isosulfocyanate de phényle; O. HELMERS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 786).—Si dans une solution chloroformique d'isosulfocyanate de phényle on fait passer un très lent courant de chlore sec, il se produit un volumineux précipité blanc, qui est un corps très altérable fondant entre 150 et 160°, en se décomposant. L'analyse conduit à la formule $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzCSCl}$ ou mieux $(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzCS})^2\text{Cl}^2$.

L'alcool et l'eau le décomposent en donnant des aiguilles jaunes ne contenant plus de chlore et fondant à 118°. Elles constituent l'oxyde correspondant au chlorure qui se formerait suivant les deux équations:



L'isosulfocyanate de paratolyle donne, dans les mêmes conditions, un corps fondant à 139° et tout à fait analogue.

Proskauer et Sell ont réussi, en traitant par l'alcool ou l'acide acétique le produit de l'action du brome sur l'isosulfocyanate de phényle, à préparer son sulfure:



L'auteur a tenté de produire le même corps par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure qu'il avait préparé. Le résultat n'a pas répondu à son attente, car il a obtenu de la diphénylsulfurée symétrique.



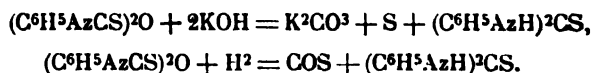
Produits d'addition bromés. — Proskauer et Sell ont obtenu, par le mélange des deux solutions chloroformiques de brome et d'isocyanate, le corps $(C^6H^5AzCS)^2SBr^2$.

En mélangeant les solutions acétiques des deux mêmes corps, on obtient au bout de quelque temps une bouillie de cristaux très instables, qui perdent facilement du brome et semblent répondre à la formule $C^6H^5AzCSBr^2$. Ce corps perd peu à peu du brome et se transforme dans le composé $C^6H^5AzCSBr$ ou $(C^6H^5AzCS)^2Br^2$. Ce dernier corps est décomposé par l'eau et fournit l'oxyde comme le dérivé chloré correspondant.

L'auteur a préparé de la même manière le dérivé bromé de l'isocyanate de paratolylo.

Gumpert avait montré autrefois que l'isocyanate de phényle donnait aussi les dérivés $C^6H^5AzCOCl^2$ et $C^6H^5AzCOBr^2$.

L'auteur a constaté que l'oxyde d'isosulfocyanate donnait les deux réactions suivantes :



L. BV.

Action de l'éther oxalique sur la résorcine; A. MICHAEL [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 33, p. 510]. — La résorcine sèche (1 mol.) se dissout avec dégagement de chaleur dans une solution alcoolique d'éthylate de sodium (2 mol.). Si l'on abandonne le produit à lui-même pendant quatre ou cinq jours, et qu'on y ajoute alors de l'éther oxalique (1 mol.), on voit se déposer des cristaux prismatiques jaunâtres, insolubles dans l'eau chaude, assez solubles dans l'alcool, fusibles avec décomposition à 253-256°, et ayant pour composition $C^{14}H^{10}O^6$.

Traité au bain-marie par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, ce corps fournit un dérivé cristallisé fusible à 125-127°, qui paraît être un dérivé triacétylé.

AD. F.

Note sur l'aldéhyde isophtalique; V. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2005). — L'aldéhyde isophtalique cristallise en longues aiguilles fusibles à 89-90°; son odeur est faiblement aromatique; elle ne réduit que difficilement le nitrate d'argent, et donne, avec la solution sulfureuse de fuchsine une très belle coloration violette.

Traité par une solution aqueuse concentrée d'hydroxylamine, elle se transforme en *aldoxime isophtalique*, belles aiguilles lu-

sibles à 180°. Traité à froid par le chlorure d'acétyle, ce dérivé se convertit en métadicyanobenzine.

L'aldoxime paraphtalique fournit au contraire, par l'action du chlorure d'acétyle, un éther diacétique.

AD. F.

Recherches sur les acétones aromatiques; M. ELBS [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2) t. **35**, p. 465-510]. — *Benzophénone*. — L'action du chlorure de benzoyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium fournit 70-75 0/0 du rendement théorique en benzophénone pure; l'action du chlorure de carbonyle donne des rendements beaucoup moins avantageux.

Crésylphénylcarbonyles. — En traitant par le chlorure d'aluminium un mélange de toluène et de chlorure de benzoyle, on obtient un mélange des deux crésylphénylcarbonyles ortho et para; le rendement est de 90 à 95 0/0 du rendement théorique; les proportions des deux isomères varient avec les conditions de l'expérience, mais le composé ortho domine dans tous les cas et forme de 80 à 95 0/0 du produit total.

Di-p. crésylcarbonyle. — En préparant ce composé par la méthode indiquée il y a dix ans par Ador et Crafts (action du chlorure de carbonyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium), l'auteur a obtenu des rendements de 60 à 70 0/0 du rendement théorique.

O.-xylylphényl-carbonyle $C^6H^3(CH^3)^2_{(1,2)}(CO.C^6H^5)_{(4?)}$. — L'action du chlorure de benzoyle sur l'o-xylène fournit un seul composé répondant à la formule ci-dessus; les rendements sont 80 0/0 de la quantité théorique. Ce composé fond à 47-48°, et bout à 340°,2 sous une pression de 744 millimètres.

Traité par la poudre de zinc et la potasse, il donne l'alcool secondaire correspondant $C^6H^3(CH^3)^2(CH.OH - C^6H^5)$. Celui-ci cristallise en fines aiguilles fusibles à 68°; il bout à 336° sous 744 millimètres, en se décomposant partiellement.

M-xylylphénylcarbonyle. — En traitant un mélange de chlorure de benzoyle et de m-xylène par du chlorure d'aluminium récemment préparé et absolument sec, on obtient un composé isomérique avec le précédent, incristallisable, et bouillant à 321°,2 sous une pression de 744 millimètres. Le rendement est de 70-80 0/0 de la quantité théorique. D'après les analogies (m-xylylméthylcarbonyle, acide m.-xyloyl-o.-benzoïque) l'auteur attribue à cette acétone la constitution $C^6H^3(CH^3)^2_{(1,3)}(CO.C^6H^5)_{(4)}$.

Maintenue pendant douze heures à l'ébullition, cette acétone

fournit une petite quantité de β -méthylanthraquinone, fusible à 170-172°. Par réduction, elle se convertit en *m*-xylylphénylcarbinol $C^6H^3(CH^3)_2(CH.OH.C^6H^5)$; ce dernier composé fond à 57° et bout à 330,8 sous 744 millimètres de pression.

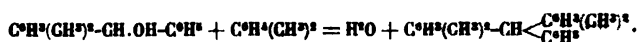
P.-xylylphénylcarbonyle. — Obtenu au moyen du p.-xylène et du chlorure de benzoyle en présence du chlorure d'aluminium, (rendements, 60-70 0/0 de la théorie) ce composé cristallise en prismes fusibles à 36°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide acétique, très soluble dans l'éther de pétrole, la benzine, l'éther, l'alcool, l'acétone, le sulfure de carbone, le chloroforme; il bout à 317°,2 sous une pression de 744 millimètres. L'auteur lui attribue la constitution $C^6H^3(CH^3)_2(CO.C^6H^5)_{(1.4)(3)}$.

En perdant une molécule d'eau, le p.-xylylphénylcarbonyle se convertit en β -méthylanthracène $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix} C^6H^3.CH^3$, fusible entre 190 et 220°.

Il se convertit par réduction en *p*-xylylphénylcarbinol



ce dernier cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 88°, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'acide acétique, très solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole. En réagissant sur le p.-xylène, cet alcool se convertit en *di*-p.-xylylphénylméthane, suivant l'équation

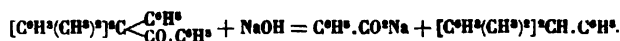


Ce dernier se présente en prismes incolores, fusibles à 92°,5 et distille un peu au-dessus de 360°.

L'hydrogénation du p.-xylylphénylcarbonyle fournit, outre le carbinol précédent, la *p*-xylylphénylpinacoline



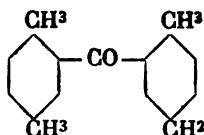
ce composé forme des prismes incolores fusibles à 146°. Chauffé avec de la soude, il se dédouble suivant l'équation



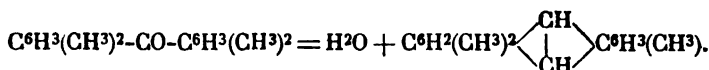
L'action du pentachlorure de phosphore sur le p.-xylylphénylcarbonyle n'a fourni que des produits qui n'ont pu être purifiés. L'action de l'acide pyrosulfurique conduit à un acide disulfonique $C^6H^3(CH^3)_2CO.C^6H^3(SO^3H)_2$. L'oxydation par l'acide nitrique (d=

1,15) à la température de 170-180° donne de l'acide *benzoyltéréphtalique* $C^6H^3(CO^2H)^2_{(1,4)}-(CO-C^6H^5)_{(2)}$.

Di-p-xylylcarbonyle



On prépare ce composé par l'action du chlorure de carbonyle sur le p-xylène en présence du chlorure d'aluminium (rendements, 30-40 0/0 de la théorie). C'est un liquide huileux, d'un jaune clair, qui bout à 325-327° en se décomposant suivant l'équation



Le *triméthylanthracène* ainsi formé cristallise en lamelles incolores, à fluorescence verdâtre, fusibles à 227°; il commence à se sublimer au-dessous de 100° et est entraîné à la distillation avec les vapeurs d'alcool.

Le *di-p-xylylcarbinol* $C^6H^3(CH^3)^2 \cdot CH \cdot OH \cdot C^6H^3(CH^3)^2$, formé par l'hydrogénation de l'acétone correspondante, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 131°. Chauffé dans un appareil à reflux avec du p-xylène en présence d'anhydride phosphorique, il se convertit en *tri-p-xylylméthane* $CH[C^6H^3(CH^3)^2]^3$, fusible à 188°.

Mésitylphénylcarbonyle $C^6H^3(CH^3)^3-CO \cdot C^6H^5$. — Ce composé, déjà obtenu par Louise se présente en grands prismes incolores fusibles à 35°; il bout à 318-319°.

Chauffé au bain-marie avec un mélange d'acides sulfurique et pyrosulfurique, il fournit de l'acide benzoïque et de l'acide mésitylènesulfonique. Traité par l'acide sulfurique concentré à une température inférieure à 50°, il donne au contraire un acide mono-sulfonique, incristallisable, $C^{16}H^{15}O \cdot SO^2H$.

Traité par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide pyrosulfurique, le mésitylphénylcarbonyle donne un mélange de deux dérivés trinitrés isomériques $C^{16}H^{13}O(AzO^2)^3$, que l'on peut séparer l'un de l'autre par cristallisation dans l'alcool: l'un fond à 188°, l'autre à 145°.

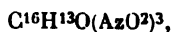
Oxydé par l'acide nitrique ($d = 1,1$) à la température de 200° ou par le permanganate de potassium en solution aqueuse saturée, à la température de 100°, le mésitylphénylcarbonyle donne un mélange de deux acides, fusibles l'un à 330°, l'autre à 343°, et ayant tous deux pour composition $C^{16}H^{12}O^5$.

Pseudocumylphénylcarbonyle $C^6H^5(CH^3)^3-CO-C^6H^5$. — Obtenu au moyen du chlorure de benzoyle et du pseudocumène en présence du chlorure d'aluminium, ce composé bout à $328-329^\circ$; c'est un liquide huileux, incristallisable.

Soumis à une ébullition prolongée pendant plusieurs jours, ce corps se charbonne en partie, et fournit une petite quantité de cristaux fusibles à 180° , qui paraissent être une triméthylanthraquinone.

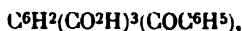
Traité par l'acide sulfurique fumant à une température de 100° , le pseudocumylphénylcarbonyle donne un mélange d'acides benzoïque et pseudocumène-monosulfonique, $C^6H^5(CH^3)^3_{(1,2,4)}(SO^3H)_{(3)}$.

Traité par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, il fournit un mélange de deux dérivés trinitrés



fusibles l'un à 155° , l'autre à 185° .

Oxydé par l'acide nitrique ou par le permanganate de potassium, il se transforme en un acide benzoyltrimellique



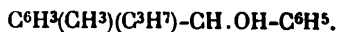
qui ne paraît pas avoir été isolé à l'état de pureté.

P-cymylphénylcarbonyle $C^6H^5(CH^3)_{(1)}(C^3H^7)_{(3)}-CO-C^6H^5$. —

On obtient ce composé, en traitant le p-cymène par le chlorure de benzoyle en présence de chlorure d'aluminium, sous la forme d'un liquide huileux, bouillant à 175° .

Soumis à une ébullition prolongée pendant huit jours, il se décompose et se convertit partiellement en anthracène.

La réduction le transforme en *p-cymylphénylcarbinol*



Chauffé pendant cinq heures avec du p.-xylène et de l'anhydride phosphorique, cet alcool donne du *p-xylyl-p-cymylphénylméthane* $CH(C^6H^5)[C^6H^5(CH^3)^2][C^6H^5(CH^3)(C^3H^7)]$, liquide huileux, bouillant au-dessus de 360° .

Chauffé à $130-140^\circ$ avec de la poudre de fer et du brome, le p-cymylphénylcarbonyle donne de l'alcool benzoïque et du bromocymène $C^6H^5(CH^3)_{(1)}(C^3H^7)_{(4)}Br_{(2)}$.

Traité par un mélange de salpêtre et d'acide sulfurique, il fournit un dérivé trinitré $C^{17}H^{15}O(AzO^2)^3$, poudre brune, amorphe, assez soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone et la benzine.

Oxydé par l'acide nitrique ($d=1,1$) à la température de 250° ,

il donne de l'acide *benzoyltéréphtalique* $C^6H^5.CO.C^6H^3(CO^3H)^2$.

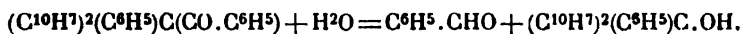
Traité par l'acide pyrosulfurique à une température inférieure à 60° , il fournit un acide monosulfonique $C^{17}H^{17}O.SO^3H$. Chauffé à 100° avec le même réactif, il donne au contraire un mélange d'acide benzoïque et d'acide cymène-monosulfonique



α -Naphtylphénylcarbonyle $C^{10}H^7-CO-C^6H^5$. — Ce corps s'obtient au moyen de la naphthaline, du chlorure de benzoyle et du chlorure d'aluminium : il fond à $75^\circ,5$. La réduction par la poudre de zinc et la potasse le convertit en *α -naphtylphénylcarbinol* $C^{10}H^7-CHOH-C^6H^5$, fusible à $88^\circ,5$.

La distillation d'un mélange d' *α -naphtylphénylcarbinol* et de poudre de zinc fournit l' *α -naphtylphénylméthane*, fusible à $75^\circ,5$.

La réduction de l' *α -naphtylphénylcarbonyle* par le zinc et l'acide chlorhydrique donne l' *α -naphtylphényl- β -pinacoline* $C^{34}H^{24}.O$, fusible vers 130° , mélangée d'un peu d' *α -naphtylphénylméthane*, qu'on peut en séparer par quelques cristallisations dans l'alcool. Chauffée avec de la potasse alcoolique, cette pinacoline fournit de l'aldéhyde benzoïque et du *di- α -naphtylphénylcarbinol*, fusible à $160-170^\circ$, suivant l'équation



La distillation d'un mélange de *di- α -naphtylphénylcarbinol* et de poudre de zinc fournit le *dinaphtylphénylméthane* $(C^{10}H^7)^2(C^6H^5)CH$, fusible vers 180° .

L' *α -naphtylphénylcarbonyle*, chauffé au bain-marie avec une solution sulfocarbonique de brome, fournit un dérivé monobromé, fusible à 98° .

Chauffé à 150° avec de l'acide sulfurique concentré, le même corps donne un mélange d'acide benzoïque et d'acide naphthaline- β -monosulfonique.

Enfin, lorsqu'on traite à basse température l' *α -naphtylphénylcarbonyle* monobromé par l'acide nitrique fumant, on obtient de petits cristaux brillants, d'un jaune foncé, fusibles avec décomposition vers 90° , et paraissant avoir pour formule $C^{10}H^9BrO(AzO^2)^2$

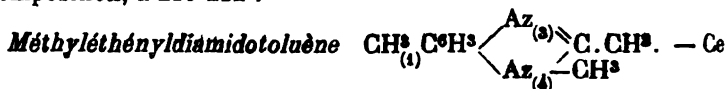
AD. F.

Recherches sur les combinaisons anhydridiques;
ST. NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1874-1895). —

M.-nitro-p.-méthyl-acéto-toluide $CH^3_{(1)}-C^6H^3(Az^2O)_{(3)}Az_{(4)}\begin{matrix} CH^3 \\ \diagup \\ COCH^3 \end{matrix}$.

— La m.-nitro-p.-méthyltoluidine, préparée d'après le procédé de

Gattermann (*Bull.*, t. 45, p. 794), a été chauffée dans un appareil à reflux avec un léger excès d'anhydride acétique pendant quelques heures, et le produit de la réaction soumis à la distillation. On recueille au-dessus de 250° un liquide huileux, jaune, que l'on purifie par dessiccation sur le chlorure de calcium et rectification à pression réduite. La m.-nitro-p.-méthyl-acétotoluène se présente en petites lamelles fusibles vers 64°, et très solubles dans la plupart des dissolvants neutres; elle distille à 250-255° sous une pression de 270 millimètres. Traitée en solution alcoolique par l'acide picrique, elle donne une combinaison cristalline, fusible, avec décomposition, à 210-212°.



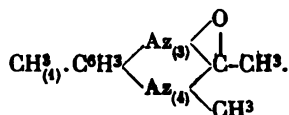
composé prend naissance par réduction et déshydratation du précédent, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré et de l'étain: le produit brut de la réaction, privé d'étain par l'acide sulfhydrique, fournit par évaporation le chlorhydrate de la nouvelle base. On n'a plus qu'à décomposer ce sel par la soude, et à faire recristalliser la base dans la benzine bouillante.

Le méthyléthényldiamidotoluène cristallise en lamelles ou en aiguilles fusibles à 142°, sublimables à 110° sans altération, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool, l'éther de pétrole et l'eau bouillante. Sa solution aqueuse se colore en rouge par le chlorure ferrique à chaud.

Le *chlorhydrate* $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl} + 0,5 \text{H}_2\text{O}$ forme des aiguilles très solubles dans l'eau.

Le *chloroplatinate* $(\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl})^2 \text{PtCl}_4$ cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune clair, fusibles avec décomposition à 234-244°.

Oxyméthyléthényldiamidotoluène



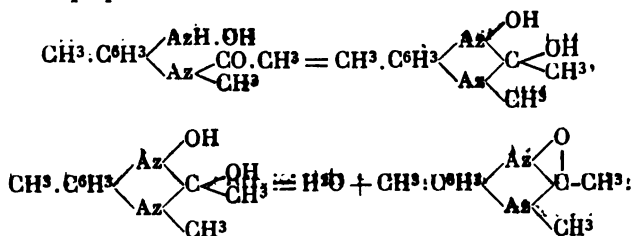
— Ce composé prend naissance dans la même réaction que le précédent; on l'en sépare au moyen de la benzine bouillante qui ne dissout que le méthyléthényldiamidotoluène, et on le purifie par cristallisation dans l'alcool dilué. Il cristallise avec 2 molécules d'eau, en longues aiguilles, très solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, le chloroforme, peu solubles dans la benzine bouillante et dans l'éther de pétrole, presque insolubles dans l'éther ordinaire. Il perd son eau de cristallisation à 100° et fond à 163°.

Le chlorhydrate $C^{10}H^{14}Az^2O.HCl$ se présente en aiguilles brillantes, très solubles dans l'eau.

Le chloroplatinate $(C^{10}H^{14}Az^2O.HCl).2PtCl_4$ forme de petites lamelles groupées en étoiles; il est peu soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool bouillant, et fond en se décomposant à 220° .

Chauffé avec de la poudre de zinc ou avec de la chaux sodée, l'oxyméthyléthényldiamidotoluène perd un atome d'oxygène et se convertit en méthyléthényldiamidotoluène. L'anhydride acétique lui fait subir à chaud la même transformation.

L'auteur explique la formation de l'oxyméthyléthényldiamidotoluène dans la réduction de la m.-nitro-p.-méthylacétotoluide par le mécanisme suivant: le groupe AzO^1 se convertirait d'abord en un groupe $AzH.OH$. Les deux groupements $AzH.OH$ et $CO.CH^3$ qui sont maintenant au voisinage l'un de l'autre, subiraient d'abord une sorte de transposition moléculaire, puis une déshydratation, comme l'expliquent les formules



M.-nitro-p.-éthylacétotoluide $CH^3_{(1)}.C^6H^3_{(2)}.(AzO^1)_{(3)}Az_{(4)} \begin{array}{l} \swarrow C^2H^5 \\ \searrow CO.CH^3 \end{array}$

— La m.-nitro-p.-éthyltoluidine a été préparée par le procédé de Gattermann (*Bull.*, t. 45, p. 795) avec cette légère modification que le bromure d'éthyle a été substitué à l'iodure. Cette base a été ensuite chauffée avec de l'anhydride acétique, et l'opération a été conduite comme pour le dérivé méthyli.

La m.-nitro-p.-éthylacétotoluide bout à $245-250^\circ$ sous 150 millimètres; elle est incristallisable et donne, avec l'acide picrique, un précipité cristallin dont la composition n'est pas constante.

Éthyléthényldiamidotoluène $CH^3_{(1)}.C^6H^3_{(2)} \begin{array}{l} \swarrow Az_{(3)} \\ \searrow Az_{(4)} \end{array} \begin{array}{l} \swarrow C \\ \searrow C \end{array} \begin{array}{l} CH^3_{(5)} \\ CH^3_{(6)} \end{array}$ — La

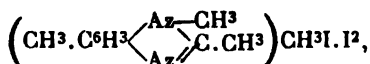
base précédente est chauffée au bain-marie avec de la poudre de zinc et de l'acide acétique à 50 0/0 jusqu'à ce qu'un vif dégagement d'hydrogène indique la fin de la réduction; on laisse refroidir, on filtre, on alcalinise par la soude et on épuise par l'éther; enfin on soumet ce liquide à la distillation fractionnée. L'éthyléthényl-

diamidotoluène distille à 290-300° et se prend dans le récipient en cristaux fusibles à 81°; il est très soluble dans la plupart des réactifs.

Le *chlorhydrate* est une masse gommeuse déliquescente; traité par le chlorure de platine, il se détruit sans former de sel double; mais avec le chlorure mercurique, il fournit une combinaison cristallisée en aiguilles.

Le *picrate* $C^{11}H^{14}Az^2.C^6H^3Az^3O^7$ est peu soluble dans l'alcool.

Action de l'iodure de méthyle sur l'éthényldiamidotoluène. — Lorsqu'on chauffe pendant dix heures à 120-130° un mélange d'éthényldiamidotoluène (5^{gr}), d'iodure de méthyle (20^{gr}) et d'alcool méthylique, on obtient une masse cristalline, qui, traitée par l'eau bouillante, fournit de petits cristaux noirs insolubles, paraissant avoir pour composition

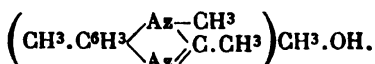


et une solution qui laisse par refroidissement déposer l'*iodométhylate*

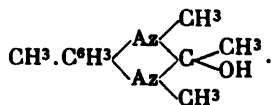
de méthyléthényldiamidotoluène $\left(CH^3.C^6H^3 \begin{array}{c} \text{Az} - CH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C.CH^3 \end{array} \right) CH^3I$

en aiguilles fusibles à 221°, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool bouillant, peu solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'éther et dans la benzine.

Traité au bain-marie par la potasse concentrée, cet iodométhylate se convertit en *hydroxyméthylate* correspondant. Celui-ci cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles entre 115 et 135°, et répondant à la formule



Ce corps est une base puissante, très soluble dans les acides, insoluble dans les alcalis; il se dissout aisément dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. L'acide chlorhydrique concentré est sans action sur lui, même à haute température. Il fournit un chlorhydrate, un chloroplatinate et un picrate bien cristallisés; ce dernier sel fond à 110-112°. En raison de sa grande stabilité, l'auteur lui attribue la formule de structure



Tétraméthylamidotoluène $\text{CH}_3^{(1)}\text{-C}_6\text{H}_3\text{-}\begin{matrix} \text{Az}_{(3)}(\text{CH}_3)^2 \\ \text{Az}_{(4)}(\text{CH}_3)^2 \end{matrix}$ — En sou-

mettant à l'action de l'iodure de méthyle un éthényldiamidotoluène impur et renfermant des quantités notables de crésylènediamine, l'auteur a obtenu du tétraméthylamidotoluène sous la forme d'un liquide huileux, basique, volatil avec la vapeur d'eau, et bouillant à 224,5-225,5 sous 717 millimètres. Ce corps est soluble dans la plupart des réactifs. Sa solution aqueuse, chauffée avec du chlorure ferrique, donne une coloration rouge-cerise intense.

Le tétraméthylamidotoluène forme un chloroplatinate, un chloromercurate et un picrate cristallisés.

Nitrotétraméthylamidotoluène $\text{CH}_3^{(1)}\text{C}_6\text{H}_2(\text{AzO})^2\text{-}\begin{matrix} \text{Az}_{(3)}(\text{CH}_3)^2 \\ \text{Az}_{(4)}(\text{CH}_3)^2 \end{matrix}$

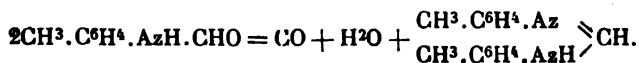
— Ce composé prend naissance, par l'action du nitrite de sodium, sur une solution acétique de tétraméthylamidotoluène : il se dépose spontanément en aiguilles jaunes, fusibles à 55-63°, très solubles dans la benzine, l'alcool, l'éther, moins solubles dans l'éther de pétrole.

Formo-m.-toluide $\text{CH}_3^{(1)}\text{C}_6\text{H}_3\text{.Az}_{(3)}\text{H.CHO}$. — On prépare ce composé, en chauffant dans un appareil à reflux pendant quelques heures, la m.-toluidine avec un léger excès d'acide formique; il bout avec décomposition entre 260 et 290° (point fixe à 278°), sous une pression de 724 millimètres; il paraît incristallisable.

Lorsqu'on cherche à nitrer la formo-m.-toluide, on lui enlève son résidu formique, et on la convertit en une nitro-m.-toluidine, fusible à 137-138°.

Méthényl-di-m.-crésylamidine $\text{CH}\begin{matrix} \text{Az}_{(3)}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^{(1)} \\ \text{Az}_{(3)}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^{(1)} \end{matrix}$ — Ce

corps prend naissance en même temps que la formo-m.-toluide et peut en être séparé par distillation; il bout au-dessus de 290°, il se prend par le refroidissement en aiguilles ou en lamelles fusibles à 123°, très solubles dans l'alcool bouillant, la benzine, l'éther, le sulfure de carbone, insolubles dans l'eau. Sa formation peut s'expliquer par l'équation



Le *chlorhydrate* $\text{C}^{13}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{.HCl}$ cristallise en aiguilles brillantes, fusibles avec décomposition vers 214°, solubles dans le chloroforme

et dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'eau chaude et dans la benzine.

Le chloroplatinate ($C^{15}H^{14}Az^3.HCl$) $^2PtCl^4$ est un précipité cristallin jaune, peu soluble dans l'alcool.

Le picrate cristallise en aiguilles jaunes.

Dibromo-méthényl-m.-dicrésylamidine $CHBr \begin{matrix} \text{AzBr.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3 \end{matrix}$.

— Une solution sulfocarbonique de méthényl-di-m.-crésyl-amidine est additionnée de la quantité théorique de brome, également en solution sulfocarbonique : on obtient le nouveau corps sous la forme d'un précipité, qu'on lave au sulfure de carbone et qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique bouillant : lamelles blanches, fusibles à 150-162° en se décomposant, insolubles dans la benzine, peu solubles dans le chloroforme bouillant.

AD. F.

Réduction de l'acide orthonitrophénylglycolique; L. DUPARC (*D. ch. G.*; t. 36, p. 1942). — Fritzsche a obtenu, en réduisant la combinaison qui prend naissance par l'action de l'acide monochloracétique sur l'orthonitrophénol, un produit de condensation $C^6H^4AzO^2$, qu'il désigne sous le nom d'*anhydride ortho-amido-oxy-phénylacétique*, et qu'il considère comme analogue, par sa constitution, à l'oxindol.

L'auteur a entrepris, sur les conseils de M. le professeur Gréba, l'étude de ce composé, et s'est proposé, en particulier, d'examiner à laquelle des deux formules suivantes il pourrait correspondre :



Dans ce but, il a fait d'abord agir sur ce produit de réduction l'anhydride acétique, et il a constaté qu'il n'y avait pas de réaction même à une température de 180° et en tube scellé; il n'a pas non plus obtenu de dérivé nitrosé ni méthylé. Enfin, les recherches faites dans le but de remplacer dans l'anhydride o.-nitrophénylglycolique un atome d'oxygène par l'imidogène, sont également restées sans résultat.

Par contre on peut, en chauffant le produit en question avec de la poudre de zinc, éliminer un atome d'oxygène, et l'on obtient, quoique en fort petite quantité, une base correspondant à la formule C^6H^4AzO , en même temps que de l'aniline et de la benzine.

L'auteur a alors essayé de réduire l'*o.-nitrophénylglycolate*

d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{CO}^2 \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$, lequel cristallise en aiguilles fusibles à 49°.

Lorsqu'on réduit cet éther par l'étain en excès et l'acide chlorhydrique, on obtient une combinaison $\text{C}^6\text{H}^6\text{ClO}^2\text{Az}$ qui correspond au composé anhydre de Fritzsche, dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par du chlore. Ce produit cristallise dans l'alcool en longues aiguilles incolores, fusibles à 195°, et se sublime sans décomposition en aiguilles semblables à celles de l'anhydride phthalique. Il se dissout dans les acides et dans les alcalis sans former de sels.

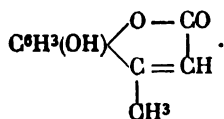
Dans cette réduction, le groupe éthyle de l'éther a donc été éliminé en même temps que le chlore a remplacé un atome d'hydrogène.

L'auteur se propose d'étudier de plus près cette nouvelle combinaison.

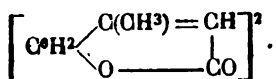
F. R.

Sur les polycoumarines; A. HANTZSCH et H. ZÜRCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1928). — Quand on fait réagir l'éther chloracétylacétique sur les sels de sodium des phénols polyvalents, on n'obtient pas seulement de l'oxycoumarone, mais des corps que nous appellerons polycoumarones, qui contiennent plusieurs noyaux furfuraniques; de même l'éther acétylacétique et les phénols polyvalents donnent, outre les méthyloxy coumarines, des *polycoumarines*, corps contenant plusieurs noyaux lactoniques.

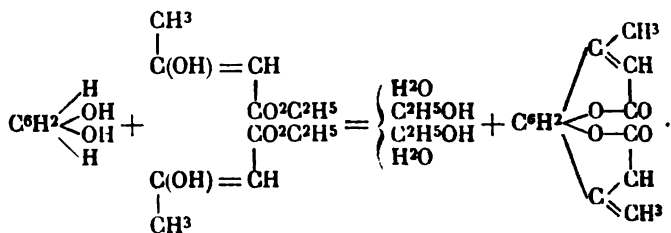
La résorcine et l'éther acétylacétique, à molécules égales, donnent, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, la β -inéthyl-oxycoumarine ou β -méthylombelliférone



Si on abandonne, pendant plusieurs jours, à l'action de l'acide sulfurique concentré, un mélange de 1 molécule de résorcine pour 2 d'éther acétylacétique, et qu'on verse ensuite le tout dans l'eau qu'on refroidit à mesure, on obtient le corps :



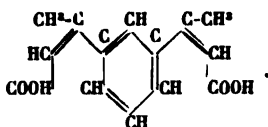
Cette réaction peut s'écrire :



La forme de la molécule est la suivante :



Ce corps a reçu le nom de *diméthyl dicoumarine*. C'est une poudre blanc de neige, cristallisée, extrêmement fine et presque infusible. De tous les dissolvants neutres, l'alcool bouillant seul la dissout assez bien. Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque et les alcalis fixes, en donnant une coloration jaune non fluorescente. Les acides ne la précipitent pas intacte ; il se fixe 2 molécules d'eau pour donner un acide diméthyl dicoumarilique.

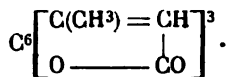


Cet acide, très soluble dans l'alcool, se transforme à son tour très facilement en dilactone. On n'a qu'à le traiter par l'acide sulfurique concentré ou à le chauffer à 140° :



Cet acide donne, avec les sels de cuivre, un précipité gris bleu caractéristique.

Si l'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur un mélange de 1 molécule de phloroglucine et de 3 molécules d'éther acétyl-acétique, on obtient de la même manière une triméthyltricoumarine



C'est une masse amorphe insoluble dans les dissolvants neutres, que la potasse transforme en acide triméthyltricoumarilique, qui

jouit de propriétés semblables à celles de l'acide diméthylidicoumarilique.

Le sel de sodium cristallise, et il est jaune ; il contient 6 molécules d'eau de cristallisation.

L. BV.

Sur l'oxydation de la santonine ; H. WAGNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1862). — Après avoir rapidement résumé les résultats contradictoires obtenus par les divers auteurs qui ont étudié l'oxydation de la santonine, l'auteur décrit ses propres expériences à ce sujet.

Lorsqu'on soumet la santonine à une oxydation complète par l'acide nitrique dilué à la température du bain-marie, on obtient comme produits définis les acides carbonique, succinique, acétique et cyanhydrique. Si l'oxydation est moins complète, on observe la formation des acides carbonique, succinique, oxalique et cyanhydrique.

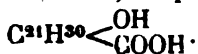
Le permanganate de potassium en solution acide ne fournit que de l'acide carbonique ; en solution neutre ou alcaline, ce réactif est sans action.

L'acide chromique ne donne que de l'acide carbonique ; le peroxyde de plomb fournit de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. Le peroxyde d'hydrogène est sans action ; il en est de même du chlorure ferrique, du ferricyanure de potassium et du mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. AD. F.

Sur l'acide anacardique ; S. RUHEMANN et S. SKINNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1861). — L'huile des noix d'acajou (*anacardium occidentale*) renferme, d'après Stædeler, de l'acide anacardique fusible à 26°, et du cardol qui rappelle, par ses propriétés, la cantharidine ; il détermine, en effet, sur la peau, une véritable vésication.

Stædeler avait attribué à l'acide anacardique la formule $C^{44}H^{39}O^7$; cette composition n'étant pas facile à concevoir avec les nouveaux poids atomiques, les auteurs ont jugé bon de reprendre cette étude.

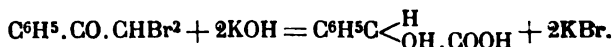
Ils ont retiré l'acide anacardique du péricarpe des noix par la même méthode que Stædeler et l'ont soumis à l'analyse, ainsi que ses sels d'argent, de baryum, de calcium et de magnésium ; ils ont trouvé que l'acide en question correspondait à la formule $C^{22}H^{20}O^3$, et qu'on devait le considérer comme un acide-alcool



L'éther méthylique $C^{21}H^{30} \begin{smallmatrix} OH \\ < \\ COO \end{smallmatrix} .CH^3$, préparé par l'action de l'iodure de méthyle sur le sel d'argent, se présente sous la forme d'une huile qui ne se concrète pas à -10° , et qui se décompose à la distillation, ainsi que l'acide anacardique lui-même. F. R.

Nouvelle méthode de préparation de l'acide mandélique et de ses dérivés; C. ENGLER et E. WÖHLE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2201). — On introduit le dibromure d'acétophénone dans de la lessive de potasse étendue, et l'on chauffe légèrement le mélange au bain-marie; il se forme une liqueur brune de laquelle on extrait, au moyen de l'éther, après l'avoir acidulée, une huile jaune qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide mandélique fond à 118° et prend naissance en vertu de l'équation :



Il se forme probablement la dioxyacétophénone $C^6H^5.CO.CH(OH)^2$ qui se transforme immédiatement en son isomère.

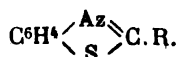
On obtient, par cette méthode, 75 0/0 de la quantité théorique d'acide mandélique.

En faisant agir la potasse sur le dibromure de métanitro-acétophénone, on obtient l'acide *métanitromandélique*, fusible à 120° , et qui a été préparé dernièrement par Beyer.

L'acide *orthonitromandélique*, préparé de la même manière avec le dérivé correspondant, est en cristaux fusibles à 140° , et donne par réduction l'acide *ortho-amidomandélique*, dont le chlorhydrate paraît peu stable. Les auteurs croient avoir trouvé, parmi les produits de décomposition de ce chlorhydrate, du dioxy-indol.

F. R.

Sur les mercaptans ortho-amidés aromatiques; P. JACOBSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1895). — A.-W. Hofmann a observé autrefois (*Bull.*, t. 34, p. 599, et t. 35, p. 575) qu'en chauffant les dérivés acides de l'aniline avec du soufre, il se forme des combinaisons anhydres de l'ortho-amidophénylmercaptop de la formule générale



L'auteur a remarqué depuis que ces combinaisons se forment également par oxydation des thio-anilides, au moyen du ferricya-

nure de potassium en solution alcaline (*D. ph. G.*, t. 19, p. 1087 et 1811). En fondant ces composés avec la potasse, on obtient l'ortho-amidophénylmercaptan, en sorte que cette réaction permet d'introduire dans une amine aromatique un groupe SH en position ortho par rapport à l'amide.

L'auteur a appliqué cette méthode à l' α -naphtylamine, dans l'espoir d'obtenir un amidonaphtylmercaptan qui devrait avoir, d'après les nouvelles théories, l'une des deux formules de constitution suivantes :



Un travail récent de A.-W. Hofmann l'engage à publier les résultats actuels de ses recherches, qui concordent, du reste, avec ceux qui ont été obtenus par le savant dans une voie différente.

α -Thionaphtalide. — Ce dérivé, déjà connu, peut être facilement préparé par l'action du pentasulfure de phosphore sur l' α -thio-acétonaphtalide. Il fond à 110-111°.

L' α -Thiobenzonaphtalide, préparé par le même procédé, est en aiguilles jaunes, fusibles à 147,5-148°,5.

L'éthénylamidonaphtylmercaptan $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH^3$ s'obtient en oxydant la thio-acétonaphtalide en solution alcaline par une solution de ferricyanure de potassium à 20 0/0; la réaction se fait à la température ordinaire dans l'espace de vingt-quatre heures, et l'on obtient des cristaux prismatiques fusibles à 94,5-95°,5. Cette combinaison possède une odeur aromatique agréable; c'est une base assez forte, dont le chlorhydrate cristallise en belles aiguilles.

Le benzénylamidonaphtylmercaptan $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Az \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot C^6H^6$ cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 102,5-103°.

Cette même combinaison a été obtenue par Hofmann au moyen de l' α -benzonaphtalide et du soufre.

Chauffée pendant quatre heures à 190-200°, en tube scellé, avec de la potasse alcoolique, elle se décompose en acide benzoïque et amidonaphtylmercaptan; mais ce dernier, s'oxydant très rapidement, ne peut pas être isolé à l'état de pureté; on isole, par contre, facilement le produit d'oxydation, qui cristallise en feuilles jaunes, fusibles à 131-132° et possède la formule $C^{20}H^{16}Az^2S^2$.

Ce corps est doué de propriétés basiques faibles, et quoiqu'on puisse tout d'abord supposer que c'est un diamidodinaphtyldi-

sulfure $\text{AzH}^2 \cdot \text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^7 \text{AzH}^2$, l'auteur serait plutôt disposé à lui attribuer la constitution d'une *thionaphtoquinone-imide* $\text{C}^8\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{C} : \text{AzH} \\ \text{C} : \text{S} \end{smallmatrix}$, qui dériverait de la formule 2, indiquée plus haut pour l'amidonaphtylmercaptan. La nature si faiblement basique de cette combinaison concorderait bien avec cette dernière hypothèse, qui demande à être vérifiée par de nouvelles expériences. L'auteur s'est borné jusqu'à présent à étudier l'action de l'anhydride acétique sur la substance en question, et il a obtenu un dérivé diacétylé, fusible à $173,5-175^\circ$, le *diacétylamidonaphtylmercaptan* $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.

Ce composé se scinde, par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en dérivé mono-acétylé et en *éthénylamidonaphtylmercaptan*.

La réaction de l'anhydride acétique sur le produit d'oxydation de l'amidonaphtylmercaptan s'explique aussi bien en admettant l'une ou l'autre des formules supposées. En effet, la formation du diacétylamidonaphtylmercaptan rappelle celle de la diacétylhydroquinone par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur la quinone ; mais, d'autre part, l'auteur a obtenu, en traitant le disulfure de l'ortho-amidophénylmercaptan par l'anhydride acétique, le dérivé diacétylé de l'amidophénylmercaptan $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$ fusible à 135° .

Il se propose, du reste, de poursuivre ses recherches concernant spécialement l' α -amidonaphtylmercaptan.

F. R.

Action du chlore sur l'acéto- β -naphtylamine; P.-T. CLÈVE (*D. ch.G.*, t. 20, p. 1989). — *Acétomonochloro- β -naphtylamine* $\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClAzH} \cdot \text{COCH}^3$. — On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans l'acéto- β -naphtylamine en solution dans l'acide acétique. Aiguilles incolores, fusibles à 147° , difficilement solubles dans l'eau bouillante, facilement solubles dans l'alcool.

La *monochloro- β -naphtylamine* ($\text{C}^{10}\text{H}^6\text{ClAzH}^2$, obtenue par saponification de la combinaison précédente, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, est en aiguilles incolores, fusibles à 59° ; elle ne possède pas l'odeur désagréable du dérivé α correspondant.

Son chlorhydrate cristallise avec 1 molécule d'eau.

En mélangeant cette base avec de l'acide sulfurique et faisant passer dans la masse un courant de bioxyde d'azote, puis introduisant le produit de la réaction dans l'alcool absolu, chauffant au

bain-marie et ajoutant de l'eau, l'auteur a obtenu, sous la forme d'une huile jaunâtre, l' α -monochloronaphtaline $C^{10}H^7Cl$.

Le monochloro- β -naphtylamine donne, par oxydation, de l'acide phthalique.

Dichloronaphtaline. — On dissout le chlorhydrate de monochloro- β -naphtylamine dans l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute une solution de chlorure de cuivre. On introduit ensuite dans la solution bouillante une solution de nitrite de sodium; il se forme une huile noire, qu'on distille avec la vapeur d'eau. La partie distillée laisse déposer, au bout de quelques jours, des croûtes cristallines, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient des tables rhombiques, fusibles à 34-35°, de dichloronaphtaline.

En chauffant la monochloronaphtylamine avec la chaux, l'auteur a obtenu des aiguilles fines, fusibles à 275°, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique avec une coloration violette intense, et qui sont probablement constituées par de la *naphtase*.

Il résulte de ces recherches que, dans la chloruration de l'acéto- β -naphtylamine, 1 atome de chlore s'introduit en position α dans le noyau, qui renferme l'amide en position β . La formation de la naphase prouve, en outre, que les atomes de chlore et les groupes amidogènes occupent les positions α et β . La dichloronaphtaline, fusible à $34^{\circ},5$, est donc un dérivé α -, β -.

F. R.

Sur la β -naphtequinone (3^e communication); **Th. ZINCKE** et **C. FRÖLICH** (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2053). — *Dérivés chlorés et bromés du phénylènedichloro-acétylène-carbonyle.* —

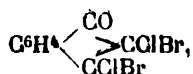
Le dichloro-carbonyl $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \diagdown \text{CCl} \end{array}$ décrit dans un mémoire précédent (*Bull.* t. 48, p. 417), traité en solution acétique par le chlore ou par le brome, donne des produits d'addition qui se transforment par l'action des alcalis étendus en *acides trichloro- et bromodichlorovinylbenzoïques*.

Le phénylène tétrachloro-éthylène-carbonyle C^6H_4 $\begin{matrix} \nearrow CO \\ > CCl_2 \\ \searrow CCl_2 \end{matrix}$ est.

en cristaux monocliniques, ou en aiguilles fusibles à 107-108°, se sublimant déjà à une température inférieure.

Le chlorure d'étain le transforme de nouveau en dichloro-carbonyle.

Le phénylènedibromodichloro-éthylène-carbonyle



est en cristaux fusibles à 125-126°. L'acide sulfureux et le chlorure d'étain le décomposent facilement en dichloro-carbonyle.

L'acide *o*.-trichlorovinylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CCl=CCl}^2 \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ est en aiguilles incolores, fusibles à 163°. Son éther méthylique cristallise en prismes ou en tables, fusibles à 68°.

L'acide lui-même est décomposé par l'amalgame de sodium en un acide qui présente toutes les propriétés de l'acide éthylbenzoïque.

L'acide *o*.-dichlorobromovinylbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \diagdown \text{CCl=CClBr} \end{array}$ est en aiguilles fusibles à 173-174°; son éther méthylique fond à 82°.

L'amalgame de sodium le transforme facilement en acide *o*.-éthylbenzoïque.

F. R.

Action du chlore sur les phénols. Formation de quinones chlorées; Th. ZINCKE (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2058). — On obtient, par l'action du chlore sur l' α -naphтол en solution acétique, un composé cristallisé en tables fusibles à 156-157°, de la formule $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{Cl}^4\text{O}$, et que l'auteur considère comme un

chlorure de dichloro- β -naphthoquinone $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{CCl}^2 \\ \diagdown \text{CCl} = \text{CCl} \end{array}$

Cette combinaison, insoluble dans les alcalis étendus, se dissout lentement dans les alcalis concentrés, additionnés d'une petite quantité d'alcool, et la dissolution renferme l'acide phénylène-dichloro-acétylèneglycolique préparé dernièrement par l'auteur et Frölich. Les 2 atomes de Cl, placés en position β , fonctionnent par conséquent comme 1 atome d'oxygène, c'est-à-dire que ce chlorure acétonique se comporte comme la quinone dont il peut dériver.

En outre, le chlorure en question se transforme en solution alcoolique, par l'action des alcalis étendus, en une *chloroxy- α -naphthoquinone* fusible à 146°, sur la nature de laquelle l'auteur n'est pas encore fixé.

D'après ces réactions, le chlorure acétonique



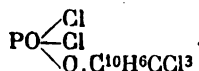
peut être comparé à la dichloronaphthoquinone $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \text{CCl}$

qui se transforme également, soit par l'action prolongée du carbonate de sodium, soit par l'action de l'acide chlorhydrique concentré, en chloroxy- α -naphtoquinone.

L'action du chlore sur le β -naphtol donne naissance à un chlorure acétonique moins bien caractérisé. L'auteur n'est pas encore certain d'avoir obtenu un dérivé isomère de celui de l' α -naphtol, et se réserve de continuer ses recherches sur ce sujet, ainsi que sur l'action de l'acide hypochloreux sur les phénols.

F. R.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide α -oxynaphtoïque; R. WOLFFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 90, p. 1966). — En faisant agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide α -oxynaphtoïque d'abord à froid, puis en chauffant légèrement jusqu'à ce que le produit de la réaction forme un liquide brun homogène, l'auteur a obtenu une combinaison correspondant à la formule $C^{11}H^6PCl^5O^2$, analogue à celle qu'avaient obtenue dernièrement Anschütz et Moore par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide salicylique. Elle doit donc avoir par analogie la constitution



Ce composé cristallise dans la ligroïne en prismes incolores, fusibles à 115°; l'eau bouillante le décompose en acides chlorhydrique, phosphorique et oxynaphtoïque.

L'acide β -oxynaphtoïque ne donne aucune combinaison semblable.

F. R.

Sur le mononitro-acénaphène; E. JANDRIER (*C. R.* 1887, t. 104, p. 1858). — On ajoute goutte à goutte de l'acide-azotique de densité 1,34 à une solution saturée chaude d'acénaphène dans l'acide acétique cristallisable. Le dérivé nitré forme des houpes soyeuses blanches, fusibles à 155°.

Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique, ce corps donne une amine se colorant en bleu violet par oxydation ménagée, et en vert par l'hypochlorite ou le mélange chromique.

P. A.

Sur la méthylérthyro-oxo-anthraquinone; W. BIRUKOFF (*D. ch. G.*, t. 90, p. 2068). — Cette combinaison a été préparée d'abord par Baeyer et Drewsen, par l'action de l'anhydride phthalique sur le p.-crésol en présence d'acide sulfurique.

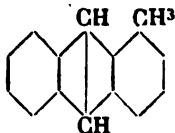
rique ; il se forme en même temps, et en quantité prépondérante, l'anhydride de la phthaléine du p.-crésol.

L'auteur est arrivé, en modifiant les conditions de température et les proportions du mélange, à favoriser la formation de l'anthraquinone ci-dessus, de manière à pouvoir l'analyser et l'étudier de plus près.

La *méthylérythro-oxyanthraquinone* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^3(CH^3)OH$ cristallise dans l'alcool en aiguilles jaune-rouge, fusibles à 169-170°; elle se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge et dans l'acide sulfurique avec une couleur orange. Elle se sublime facilement et ressemble par ses propriétés à l'érythro-oxy-anthraquinone.

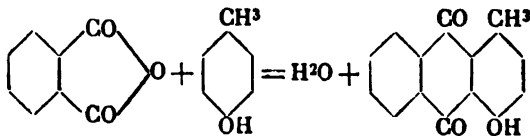
Son *dérivé acétylé* cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 179-180°.

En distillant la méthyl-érythro-oxy-anthraquinone sur la poudre de zinc, on obtient l' α -méthylantracène.



Cet hydrocarbure cristallise en feuilles blanches, fusibles à 199-200°, solubles dans l'alcool avec une faible fluorescence bleue. Il fournit, par oxydation au moyen de l'acide chromique, l' α -méthyl-anthraquinone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^3(CH^3)\alpha$, qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles blanches, se colorant à la lumière en rouge, fusibles à 166-167°.

La méthylérythro-oxy-anthraquinone, prenant naissance en vertu de l'équation suivante :



la place du groupe méthyle du méthylantracène et de la méthyl-anthraquinone se trouve déterminée.

F. R.

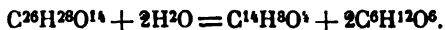
Sur l'acide rubérythrique; C. LIEBERMANN et O. BERGAMI (*D. ch. C.*, t. 30, p. 2241). — L'acide rubérythrique, qui a servi à cette étude, a été retiré des racines de ga-

rance du Caucase au moyen de l'alcool; les auteurs en ont obtenu 1/10 % du poids de la racine mise en œuvre.

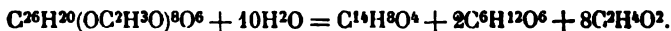
L'acide ainsi préparé correspond exactement à l'acide de Rochleder; il cristallise en aiguilles soyeuses, couleur citron, fusibles à 258-260°; il est également identique à l'acide rubianique de Schunck.

Il possède la formule $C^{26}H^{28}O^{14}$, qui concorde avec les résultats des analyses et avec la nature de ses produits de décomposition.

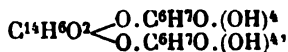
Il donne en effet, comme produits de décomposition, de l'alizarine et du glucose, d'après l'équation :



L'identité des acides rubérythrique et rubianique a été établie par la préparation de leur dérivé octo-acétylé, lequel cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 230°, et se décompose, par l'action de l'acide sulfurique fumant, à froid, d'une manière quantitative, en alizarine, glucose et acide acétique, d'après l'équation :



Les auteurs seraient disposés à admettre, pour l'acide rubérythrique, la formule de constitution :



dérivée de la formule de constitution de l'alizarine.

Cependant la formule $C^{14}H^{16}O^2 \begin{cases} O.C^{12}H^{14}O^3(OH)^7 \\ OH \end{cases}$ expliquerait bien aussi les caractères de l'acide, et les auteurs se proposent de déterminer expérimentalement laquelle de ces deux formules doit être préférée.

F. R.

Sur la garance du Caucase; O. BERGAMI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2247). — En extrayant 1 kilogramme de racine de garance pulvérisée avec 8 à 9 litres d'alcool absolu, à chaud, l'auteur a obtenu :

Glucoside brut.....	50 à 60 ^{gr}	soit	5 à 6 %
Sucre de canne brut.....	15	30	1.5 3
Matière colorante brute.....	30	40	3 4

Il a retiré du glucoside brut l'acide rubérythrique de la manière suivante. On dissout le glucoside dans 5 à 6 parties d'eau, puis on ajoute à cette solution un excès d'acétate de plomb; on obtient un précipité brun, qu'on filtre, et qui est constitué en grande partie

par le sel de plomb de la matière colorante entraînée. Les eaux de filtration, additionnées de nouveau d'acétate de plomb, donnent un précipité cinabre formé de rubérythrate de plomb, qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré, pour le transformer ensuite en sel de baryum. On dissout le sel de baryum, après l'avoir bien lavé, dans l'acide acétique pour en séparer une résine noire. Les eaux de filtration sont neutralisées par l'ammoniaque, puis traitées de nouveau par l'acétate de plomb; le précipité, ayant été décomposé par l'hydrogène sulfuré, les eaux de filtration laissent déposer par évaporation et refroidissement l'acide rubérythrique pur, en aiguilles jaune-citron, fusible à 258°.

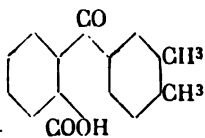
On obtient 0.1 0/0 d'acide rubérythrique du poids de la racine de garance.

Le sucre brut, dissous dans une petite quantité d'eau, laisse déposer, par addition d'une grande quantité d'alcool, des cristaux qui ont été reconnus pour être du sucre de canne. Enfin, la quantité de matière colorante renfermée dans la garance a été déterminée par des essais de teinture; l'auteur a trouvé que cette garance du Caucase renfermait 6 0/0 de matière colorante pure, composée à peu près à parties égales d'alizarine et de purpurine.

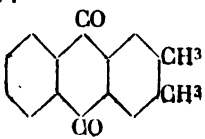
La forte proportion de matière tinctoriale renfermée dans cette garance (on admet généralement que les qualités ordinaires en renferment 2 0/0, mais cette estimation était probablement trop basse) explique pourquoi elle a pu se maintenir si longtemps concurremment à l'alizarine artificielle.

F. R.

Sur la (2.3)-diméthylantraquinone; K. ELBS et H. EURICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1361). — L'acide orthoxyloylorthobenzoïque fournit, quand on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré, une diméthylantraquinone. F. Meyer a montré qu'il avait la constitution suivante :



On en conclut immédiatement pour la formule de la diméthylantraquinone qu'il fournit :



Cette anthraquinone, qui jouit de propriétés semblables à celles des autres, fond à 183°. Quand on la chauffe en tubes scellés à 210-220° avec de l'acide nitrique de densité 1,1, on la transforme quantitativement en acide anthraquinone-orthodicarbonique, qui fond à 340°, et se dissout mal dans l'eau et les autres dissolvants. Ce sont des aiguilles jaunes, solubles dans les alcalis en fournissant une couleur rouge. Son sel ammoniacal neutre précipite le chlorure de calcium, l'acétate de plomb et le nitrate d'argent.

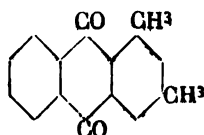
Comme tous les acides orthodicarboniques, il perd de l'eau quand on le chauffe, et donne un anhydride cristallisant en fines aiguilles jaunes. Cet anhydride fond à 290°, se dissout à peine dans l'ammoniaque, mais très facilement dans la lessive de soude.

L'acide anthraquinone-(2.8)-dicarbonique, quand on le chauffe en présence d'ammoniaque et de poudre de zinc, se transforme en acide anthracène dicarbonique. Ce dernier se précipite par les acides. C'est une poudre cristalline, d'une belle couleur verte, qui fond à 345°.

Quant à la diméthylantraquinone, elle donne, dans les mêmes conditions, un diméthylantracène dont le point de fusion est 246°, qui est en aiguilles douées d'une fluorescence bleu-verdâtre.

Dissous dans la benzine et mélangé avec une solution d'acide picrique dans le même dissolvant, il donne un picrate. L. BV.

Sur la (1.8)-diméthylantraquinone; K. ELBS et M. GÜNTHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1364).— Les auteurs sont arrivés à obtenir une diméthylantraquinone de structure



en partant de l'acide métaxyloylorthobenzoïque. Cette condensation se fait en donnant un rendement de 60 à 70 0/0 du rendement théorique en anthraquinone.

L'oxydation par l'acide nitrique étendu transforme quantitativement l'antraquinone en acide anthraquinone-(1.8)-dicarbonique. Ce dernier cristallise en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, mais assez solubles dans les autres dissolvants; il ne fond pas à 320°.

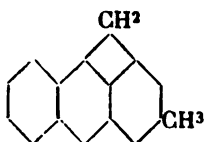
Le sel ammoniacal cristallise en petites aiguilles rouges; il se

dissout partiellement par l'ébullition; il précipite en rouge le nitrate d'argent.

Dissocié dans un excès d'ammoniaque et additionné de poudre de zinc, l'acide anthraquinonedicarbonique est réduit à l'état d'acide anthracène-(1.3)-dicarbonique. Ce dernier se précipite sous forme d'une poudre cristalline, par l'addition d'un acide à la liqueur. Il ne fond pas encore à 330°.

Le (1.3)-diméthylanthracène a été obtenu par Gresly dans la distillation de l'acide métaxyloylorthobenzoïque avec la poudre de zinc. On a ainsi un mauvais rendement; les auteurs ont cherché à l'obtenir par la méthode de Perger, par la réduction de l'anthraquinone au moyen de l'ammoniaque et de la poudre de zinc. Les auteurs n'en ont pas obtenu trace, mais au contraire, une autre substance qui, à l'état pur, fond à 85°. Celle-ci est beaucoup plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid; elle cristallise en lamelles incolores et donne, avec l'acide picrique, de fines aiguilles d'un brun rouge.

Il se laisse facilement oxyder par l'acide chromique en solution acétique, en donnant un acide méthylanthraquinonemonocarbonique. De plus, la combustion, sa densité de vapeur et le dosage de son picrate conduisent à la formule :



L. BV.

Sur la β -méthyltétraméthylènediamine et la β -méthylpyrrolidine; H. OLDACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1654). — Préparation de la β -méthyltétraméthylènediamine. — On le produit à l'aide du nitrile pyrotartrique obtenu lui-même en chauffant le bromure de propylène et le cyanure de potassium. six grammes de ce nitrile sont dissous dans l'alcool absolu, chauffés au bain-marie et additionnés peu à peu de 30 grammes de sodium. Le liquide bout violemment pendant la réaction et se colore en brun. On décompose ensuite par l'eau l'alcoolate de sodium, on distille l'alcool, et une certaine quantité d'ammoniaque qui s'était formée s'en va en même temps.

On distille ensuite la base dans la vapeur d'eau et on en fait cristalliser le chlorhydrate. Celui-ci, décomposé par la potasse, redonne la base qui, après de-siccation sur la potasse et distillation, est enfin obtenue incolore et pure. Elle bout à 172-173°. 30 grammes de cyanure donnent environ 7 grammes de diamine.

La nouvelle base est un liquide incolore, fumant à l'air, qui bout à 172-173° et dont le poids spécifique à 20° est 0,8836. Le *chlorhydrate* et le *sulfate* sont déliquescents. Le *chloroplatinate* est à l'état de fines feuilles peu solubles à froid et assez solubles à chaud ; il noircit à partir de 220°. Le *chloraure* est aussi peu soluble à chaud qu'à froid ; il a pour formule : $C^5H^{14}Az^3(HCl, AuCl^3)_3 + 2H^2O$. Ce sel fond à 115° dans son eau de cristallisation ; sec il fond à 191°. Le *chloromercurate* a pour formule $C^5H^{14}Az^3 \cdot 2HCl, 5HgCl^2$.

Enfin cette base donne un *picrate* qui se décompose à 150-160°.

La solution du chlorhydrate de β -méthyltétraméthylènediamine n'est pas précipitée par l'iodobismuthate de potassium, mais il forme un periodure huileux qui finit par cristalliser.

Outre la pentaméthylènediamine, dont Ladenburg a montré l'identité avec la cadavérine (*Bull.*, t. 47, p. 654), Brieger a décrit deux autres bases de formule $C^5H^{14}Az^3$, la saprine et la neuridine qui sont différentes de celle que nous venons de décrire.

Préparation de la β -méthylpyrrolidine. — On chauffe dans un petit ballon de verre le chlorhydrate soigneusement desséché de la base précédente ; le mélange noircit et se charbonne ; on ajoute ensuite une lessive de soude concentrée et des morceaux d'hydrate de potassium, et on distille ; il passe avec de l'eau et de l'ammoniaque une huile bouillant assez bas. Pour la purifier, on la transforme en nitrosamine à l'aide du nitrite de sodium. On sépare cette dernière par agitation avec de l'éther : elle bout à 223-224°.

Pour avoir l'amine, on chauffe le composé nitrosé dans un courant de gaz chlorhydrique sec, et on décompose le chlorhydrate qui se forme par la potasse ; on distille, on sèche et on rectifie. La base bout de 103 à 105°. Elle fume à l'air et possède l'odeur de son isomère, la pipéridine. Son poids spécifique à 0° est 0,8654.

Le *chlorhydrate* est extrêmement déliquescent, et ne se laisse pas complètement sécher sur l'acide sulfurique. Il donne avec le chlorure de platine un *sel double* qui se décompose à 194°. Le *chloraure* $C^5H^{14}AzHCl, AuCl^3$ est très soluble dans l'eau, surtout à chaud : il fond à 170°. Le *picrate* est plus soluble dans l'eau que le picrate d'ammoniaque ; il est très soluble dans l'alcool et fond à 105°.

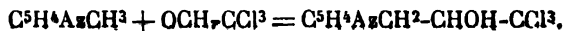
La solution du chlorhydrate, additionnée d'iodobismuthate de potassium donne un précité orangé qui se transforme par le repos en aiguilles rouges $C^5H^{14}Az, HI \cdot 2BiI^3$.

La β -méthylpyrrolidine n'est pas identique avec la base trouvée par Brieger dans les cultures de *Tétanusbacillus* ; elle diffère aussi de l' α -méthylpyrrolidine, trouvée par Tafel, qui bout à 96-97°.

Constitution de la collidine de l'aldéhyde; E. DÜRKOPF et M. SCHLAUGK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1680). — L'oxydation de cette base a fourni deux acides, un acide méthylpyridinemonocarbonique et un acide pyridinedicarbonique, ce qui montre que cette collidine est une méthyléthylpyridine. Le premier semblait identique avec l'acide homonicotianique, le second avec l'acide cinchoméronique et les auteurs croyaient que leur base était l' α -éthyl- γ -méthylpyridine. Mais la calcination de l'acide monocarbonique leur a fourni, au lieu de la γ -picoline, l' α -picoline bouillant à 128°, qu'ils ont caractérisée par sa densité et son chloromercurate, qui fond à 154°; ils n'ont pu encore identifier leur acide dicarbonique avec l'un des six qui existent. L. BV.

Action du chloral sur l' α -picoline; A. EINHORN et A. LIEBRECHT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1592). — Depuis qu'on a pu caractériser la cocaïne comme un dérivé de l'acide pyridyl-lactique, il n'est pas sans intérêt de préparer des corps de la série pyridique contenant une chaîne latérale en C³.

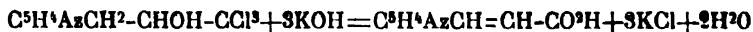
Si l'on mélange, à molécules égales, l' α -picoline et le chloral, la masse s'échauffe et il se forme une masse cristalline blanche qui est un produit d'addition. En ajoutant du chlorure de zinc, on obtient facilement le produit de condensation, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool. Ce sont des tables hexagonales fondant à 86-87°. Ce produit résulte de la réaction ;



C'est l' ω -trichlor- α -oxypropylpyridine ; ce corps est à l'acide α -pyridyllactique ce que le chloroforme est à l'acide formique.

C'est une base forte donnant un chlorhydrate fondant à 201-202° en se décomposant.

La soude reprécipite la base de la solution de son chlorhydrate ; si l'on chauffe la base avec la potasse alcoolique, CCl^3 est changé en carboxyle, mais en même temps il y a départ d'eau et il se forme l'acide pyridylaerylque :



Cet acide donne aussi un chlorhydrate qui fond à 220° en se décomposant.

Les auteurs terminent en se réservant l'étude de la réaction du chloral sur les diverses picolines. L. BV.

Préparation du corps de la série pyridique correspondant au styrol; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1643). — On sait que M. Berthelot a obtenu le styrol en

chauffant au rouge vif un mélange de benzine et d'éthylène; l'auteur a essayé d'utiliser la même réaction pour la préparation du vinylpyridyle $C^4H^4Az-CH=CH^2$. Le rendement n'est pas très bon, mais l'opération réussit. Outre la pyridine non altérée, on a obtenu une petite quantité d'un corps, qui n'a pas été déterminé et enfin le vinylpyridyle, qui a été purifiée par une série de distillations fractionnées.

On obtient ainsi presque exclusivement de l' α -vinylpyridyle mélangé d'un peu de l'isomère γ . Le tout forme un liquide incolore, à odeur douceâtre, qui bout à 160° . Oxydé par le permanganate de potassium, il donne presque exclusivement de l'acide picolique: c'est ce qu'on reconnaît en préparant le sel de cuivre; outre le picolate de cuivre, on y a trouvé une petite quantité d'un sel vert, amorphe, insoluble dans l'eau bouillante, qui doit être le sel de cuivre de l'acide isonicotinique.

Soumis à la réduction au moyen du sodium et de l'alcool, le vinylpyridyle a fourni l' α -éthylpipéridine bouillant à $142-145^\circ$.

L'auteur veut essayer la préparation d'un acénaphthène correspondant au styrol.

L. BV.

Sur la série pipéridéique; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1645). — L'auteur donne le nom de combinaisons pipéridéiques aux corps contenant deux atomes d'hydrogène de moins que la pipéridine et ses homologues: en un mot, aux corps tétrahydropyridiques.

L'auteur avait déjà préparé, il y a quelques années, la diméthylpipéridéine en traitant la diméthylpipéridine par l'iode et l'oxyde d'argent. Une deuxième base de cette série a été obtenue par Hofmann, par l'action du brome et de la soude sur la conicine.

Ce qui fait l'intérêt de ces bases, c'est que la tropine en fait partie; aussi est-il important de connaître les premiers termes de la série. On suit pour leur préparation le procédé d'Hofmann légèrement modifié.

1. α -Pipécoléine ou α -méthylpipéridéine. — On fait une solution aqueuse contenant 5 à 10 0/0 de chlorhydrate d' α -pipécoline, obtenu par la réduction de l' α -picoline, et l'on y ajoute un excès de brome; ensuite une lessive de soude à 25 0/0 en quantité correspondante au brome employé. On agite à plusieurs reprises et l'on chauffe au bain-marie. On ajoute ensuite une assez grande quantité de soude pour précipiter toute la base et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Le distillat est acidifié par de l'acide chlorhydrique et évaporé; la solution brune est

traitée par le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité qu'on recueille et qu'on lave avec quelques gouttes d'eau. On distille ensuite avec de la potasse. L'eau-mère du ferrocyanure fournit la base inaltérée, qui peut être traitée à nouveau.

L' α -pipécoléine est un liquide à odeur très désagréable, bouillant à 125-127° et dont le poids spécifique à 0° est 0,8801. Le ferrocyanate, le picrate, le chloromercurate, le chloraurate de cette base sont insolubles.

C'est bien une base secondaire, car elle donne une combinaison acétylée qui bout à 230°.

2. α -Éthylpipéridéine $C^7H^{13}Az$. — Cette base se prépare comme la précédente; c'est un liquide bouillant à 149-151°, qui est soluble dans l'eau. Le chlorure mercurique donne un précipité cristallin; le chlorure d'or une huile qui se prend en cristaux, et l'iodure de cadmium une huile incr. st. utilisable.

Le chloroplatinate est en belles aiguilles jaune-rouge, elles fondent à 179-181° sans se décomposer.

3. α -Isopropylpipéridéine $C^8H^{15}Az$. — Elle se prépare comme les précédentes. La base brute est transformée en chlorhydrate et la solution concentrée de ce dernier, additionnée d'une solution concentrée de chlorure stanneux. Le précipité qui se forme est lavé et décomposé par la potasse. La base qu'on en retire bout à 163°,5; son chloroplatinate fond à 189°.

Le chlorhydrate de cette base, chauffé avec le nitrite de sodium, donne une nitrosamine huileuse.

L. BV.

Constitution de la tropine; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1647). — Par des recherches antérieures, l'auteur s'était assuré que la tropine appartenait à la série tétrahydropyridique; que l'un des hydrogènes lié au carbure du noyau pyridique était remplacé par le groupe C^2H^4OH , tandis que celui qui tenait à l'azote avait à sa place un groupe méthyle; ce qui donne pour la tropine la formule $C^5H^7(C^2H^4OH)AzCH^3 = C^8H^{15}AzO$.

Restait à déterminer la position du groupe C^2H^4OH et celle de la double liaison. La question était difficile à résoudre.

Hofmann avait annoncé qu'en chauffant la tropidine avec l'acide iodhydrique on enlevait le groupe méthyle; l'auteur n'a pu réussir à renouveler l'expérience, mais il fut plus heureux en partant, non pas de la tropidine, mais d'une base plus hydrogénée, l'hydrotropidine, qu'il prépara par la réduction de l'iodure de tropine. Cette hydrotropidine a pour formule $C^8H^{15}Az$. En chauffant son chlorhydrate sec dans un courant d'acide chlorhydrique, il y a départ de

chlorure de méthyle, et il reste le chlorhydrate d'une nouvelle base, que l'auteur appelle *norhydrotropidine* et qui ne diffère de l'hydrotropidine que par le remplacement de CH_3 par H.

Pour la purifier et surtout la séparer de l'hydrotropidine qui n'a pas subi la transformation, on la transforme en nitrosamine (l'hydrotropidine ne pouvant pas fournir de nitrosamine). Pour cela, on commence par distiller le produit de l'opération précédente avec de la potasse pour avoir le mélange des bases; on acidifie par de l'acide chlorhydrique et on agite avec de l'éther pour se débarrasser d'une petite quantité de carbure d'hydrogène qui se forme dans la réaction. On fait bouillir pour chasser l'éther dissous et on concentre la solution avec du nitrite de sodium. La combinaison nitrosée se sépare sous forme d'une huile qui, par refroidissement, se concrète en une bouillie de cristaux. Ces cristaux, purifiés par cristallisation dans l'éther et séchés sur l'acide sulfurique fondent à $116-117^\circ$ et ont pour formule $\text{C}_7\text{H}^{13}\text{AzO}$. C'est la nitrosonorhydrotropidine. Cette combinaison, peu soluble dans l'éther, est assez soluble dans la benzine et dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par refroidissement. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en chlorhydrate de norhydrotropidine. On obtient cette dernière base pure en distillant le chlorhydrate avec la potasse. C'est une masse cristalline blanche, de formule $\text{C}_7\text{H}^{13}\text{Az}$. Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et présente une odeur analogue à celles de la tropidine et de l'éthylpipéridéine. Elle bout à 161° et fond à 60° . Son *chlorhydrate* fond à 281° en se décomposant. Le *chloroplatinate* est en gros prismes jaunes d'or; il se carbonise sans fondre.

Le chlorure d'or donne avec le chlorhydrate de norhydrotropidine un précipité jaune cristallin; l'acide picrique de petites aiguilles jaunes, solubles dans un excès de chlorhydrate; le chlorure mercurique, un sel double cristallisé en aiguilles groupées en étoiles, et le ferrocyanure de potassium ne donne rien.

La norhydrotropidine a la même composition que l' α -éthylpipéridéine; mais elle n'est pas identique avec elle.

On n'est pas arrivé à préparer avec la norhydrotropidine une base de la série pipéridique; mais quand on chauffe le chlorhydrate de cette base avec de la poudre de zinc, on obtient au contraire une base pyridique. Il y a un notable dégagement d'hydrogène et il passe à la distillation un liquide huileux, doué d'une fluorescence verte. Cette huile contient trois corps: une petite quantité d'un carbure d'hydrogène, de la norhydrotropidine et la base pyridique. Pour faire la séparation, on peut dissoudre dans l'acide

chlorhydrique, agiter avec de l'éther pour enlever le carbure, et après départ de l'éther, transformer la norhydrotropidine en nitrosamine; le chlorhydrate pyridique reste dans les eaux-mères; on obtient la base en le distillant avec la potasse.

La base pyridique a été difficile à caractériser, elle semblait un mélange d' α et de γ -éthylpyridine. Pour lever ses doutes, l'auteur en prépara une grande quantité et obtint une base pyridique bouillant à $148^{\circ},5$ à 752 millimètres et possédant à 0° une densité de 0,9498.

L' α -éthylpyridine, purifiée par l'intermédiaire du chloraurate, bout à $148^{\circ},5$ et a à 0° la densité 0,9495. On peut donc admettre l'identité de la base tirée de la tropine et de l' α -éthylpyridine, ce qui conduit à donner à la tropine la formule de constitution



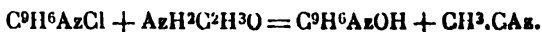
et le nom d' α -oxéthylénététrahydro- γ -méthylpyridine.



La tropine contient bien le groupe C^5H^4OH , car son oxhydryle remplaçait un des hydrogènes du noyau pyridique; dans le départ d'eau qui donne naissance à la tropidine, le groupe C^5H^3 resterait inaltéré; ce qui ne s'accorde pas avec la formule que donne l'auteur à la tropidine $C^5H^6(C^2H^4)AzCH^3$.

L. BV.

Action de l'acétamide sur l' α -chloroquinoléine; F. MÜHLERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1551). — L'auteur a obtenu du carbostyrile en chauffant en tube scellé l' α -chloroquinoléine avec de l'acétamide. Il indique la réaction suivante :



Il n'a d'ailleurs pas pu démontrer la présence du cyanure de méthyle.

L. BV.

Contribution à l'étude de la quinoléine; E. LELLMANN et G. LANGE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1448). — On a obtenu, en partant de l'acide métamidobenzoïque, un acide quinoléine-carbonique; les auteurs ont obtenu en partant du même acide un acide quinoléinesulfoné; ils veulent démontrer qu'il appartient à la série *ana*.

La préparation se fait de la manière suivante. On chauffe au ré-

frigérant ascendant un mélange de 5 grammes de cet acide, 4 — 5 grammes de nitrobenzine ou de nitrophénol, 20 grammes de glycérine et 25 grammes d'acide sulfurique. L'opération se fait à feu nu, jusqu'à ce que la réaction se fasse vivement; on retire alors le feu et on porte le ballon à la température de 155-160° pendant six heures, à l'aide d'un bain d'air. On ajoute de l'eau, on distille dans la vapeur d'eau et on rend alcalin à l'aide d'hydrate de baryte, puis on filtre et on enlève l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique. Le sel de baryum en solution dans l'eau est bouilli avec du noir animal, filtré et additionné d'acide sulfurique étendu. On filtre et on concentre; l'acide cristallise sous forme de petites aiguilles brunes. En recommençant plusieurs fois la purification par le noir animal, on finit par avoir l'acide sulfoné sous la forme d'aiguilles incolores contenant une molécule d'eau de cristallisation.

M. Groh, qui a fait l'examen des cristaux, a trouvé qu'ils appartenaient au système monoclinique

$$a : b : c = 0,8873 : 1 : 0,7718,$$

$$\beta = 64^{\circ}31'.$$

La Coste et Valeur avaient déjà obtenu un acide quinoléinesulfonique qui est dans la position ortho, mais cet acide cristallise anhydre. Riemerschmid en a obtenu un autre qui est différent du premier, mais qui cristallise aussi anhydre. Celui des auteurs diffère des deux et doit être rapproché de l'acide quinoléinanacarbonique de Lellmann et Alt.

Les auteurs ont soumis le sel de sodium de leur acide à la distillation dans un courant d'air chaud, après l'avoir desséché et mélangé de cyanure de potassium pur. Il passe à la distillation une huile jaune qui ne tarde pas à cristalliser. Après avoir lavé à l'eau pour enlever les sels ammoniacaux, on ajoute de l'acide chlorhydrique étendu et du chlorure de platine. On obtient un chloroplatinate en petites aiguilles ayant la composition $(C^9H^6Az.CA_2.HCl)^2PtCl_4$.

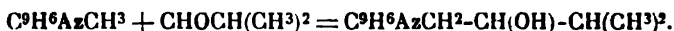
Si l'on saponifie le cyanure en le chauffant en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique concentré, pendant un jour à la température de 140°, que l'on évapore à sec le contenu du tube et qu'on le reprenne par l'eau, on obtient le chlorhydrate de l'acide quinoléinecarbonique. On le purifie en le transformant en chloroplatinate, décomposant ce dernier par l'hydrogène sulfuré et concentrant la solution, qui laisse déposer des cristaux incolores contenant une molécule d'eau et répondant à la formule $C^9H^6AzCO^2H.HCl + H^2O$.

Le chlorhydrate est décomposé par l'eau ammoniacale; on obtient

ainsi un précipité qui est l'acide cherché. Ce dernier fond à 338° et se montre en tout identique à l'acide que Lellmann et Alt avaient appelé acide pseudoquinoléineazacarbonique. L. BV.

Condensation de la quinaldine avec les aldéhydes ; W. de MILLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2041). — Dans un travail publié en collaboration avec M. Spady, l'auteur a parlé pour la première fois de la condensation de la quinaldine avec les aldéhydes de la série grasse. Depuis, il a opéré sur le chloral, l'aldéhyde isobutylique et enfin l'aldéhyde benzoïque. Le furfurol réagit aussi sur la quinaldine. On sait que Ladenburg a fait la synthèse de la conicine en faisant réagir l'aldéhyde ordinaire sur l' α -picoline. L. BV.

Action de l'aldéhyde isobutylique sur la quinaldine ; J. C. A. BRUNNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2041). — Il n'y a pas de réaction même à 100° entre ces deux corps, mais, si l'on ajoute du chlorure de zinc, la réaction se passe suivant l'équation :



On met en présence les quantités équivalentes de quinaldine et de chlorure de zinc et l'on ajoute le double de la quantité théorique d'aldéhyde isobutyrique. On chauffe trois quarts d'heure dans un ballon; la masse devient jaunâtre et solide; on y ajoute de l'eau et de la soude et on l'agite avec de l'éther. Après distillation de ce dernier, il reste de fins cristaux jaune-rouge et une eau-mère huileuse dont on les sépare. Après purification on obtient une matière incolore fondant à 93°. L. BV.

Action de la paraldéhyde sur la quinaldine ; F. EISELE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2043). — Ces deux corps réagissent en quantités moléculaires quand on les chauffe en tube scellé quatre à cinq heures à 210°. Il se forme de l'allylquinoléine :



Cette base bout à 249-253°. Elle donne un chloroplatinate insoluble dans l'alcool. L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1887.

Présidence de M. SILVA.

Sont nommés membres non résidants :

M. THÉSÉE, pharmacien à Lesneven.

M. BARTHE, docteur en médecine, pharmacien aide-major de première classe à l'hôpital militaire de Nancy.

M. KLOBBE, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.

Sont proposés pour devenir membres résidants :

M. BOUTIN, rue de Bourgogne, proposé par MM. TOMMASI et HANRIOT.

M. A. ROBIN, professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Petersbourg, présenté par MM. A. GAUTIER et HANRIOT.

M. HALLOPEAU, 124, boulevard Magenta, présenté par MM. SILVA et HANRIOT.

MM. E. CLAUDON et Ch. MORIN présentent à la Société un appareil pour distillations fractionnées, dont toutes les parties, chaudière, colonne, réfrigérant, sont en cuivre brasé, afin d'en permettre l'emploi pour les corps attaquant le caoutchouc, ou à points d'ébullition élevée. La puissance de l'appareil est celle d'un tube Henninger-Lebel à 15 boules; mais le débit, beaucoup plus considérable, permet de gagner beaucoup de temps lorsqu'il s'agit de fractionner de grandes quantités de liquide.

M. LAFONT a fait réagir l'acide acétique à 100° sur le citrène de l'essence de citron. Par distillation sous pression réduite, on peut isoler du produit de la réaction un monoacétate bouillant à 140°, sous une pression de 4 centimètres, que l'acide chlorhydrique gazeux décompose en donnant le dichlorhydrate de terpylène. Par saponification, on obtient un terpilénol dextrogyre bouillant à 128° à

la même pression. Ce composé, isomère du bornéol, est identique avec le terpilénol que l'on peut dériver de l'essence de térébenthine, et se prend en masse, par addition d'un petit cristal de celui-ci.

M. LAFONT a également constaté que le camphène s'unit à l'acide formique, en donnant un formiate de camphène bouillant à 218-221°, qui n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique; l'acide azotique le convertit en camphre ordinaire, et les rendements assez élevés que l'on obtient font de cette réaction le meilleur procédé de synthèse du camphre.

M. GRINER a obtenu, en faisant agir le ferricyanure de potassium sur la combinaison cuprique de l'allylène, un carbure répondant à la formule C^6H^6 , c'est-à-dire isomérique avec la benzène et le dipropargyle. Ce composé fond à 64° et bout à 128°. Il ne se combine pas avec le chlorure cuivreux ammoniacal; en solution dans le sulfure de carbone, il fixe à froid 2 molécules de brome, en donnant un composé cristallisé fondant vers 45°.

Le bromure de propylène, qui a servi de matière première à ces recherches, a été préparé au moyen du propylène, qui se forme par l'action du couple zinc-cuivre sur la solution alcoolique d'iode d'allyle. Dans cette préparation, déjà indiquée par MM. GILISTONE et TRIBE, M. Griner a constaté la présence de quantités notables de diallyle.

M. BÉHAL a cherché à préparer l'allène, isomère de l'allylène, sans pouvoir y réussir. Il a d'abord essayé d'enlever de l'acide iodhydrique à l'iodure d'allyle au moyen des oxydes de sodium, de cuivre, d'argent, de mercure, de plomb. Seul ce dernier a donné du propylène, les autres ont donné surtout de l'oxyde de carbone. La déshydratation de l'alcool allylique et de ses éthers méthyliques et allyliques par l'anhydride phosphorique ont donné un mélange de propylène et d'éthylène. L'action du sodium sur les épichlorhydrines α et β n'a fourni que des traces de gaz donnant un bromure possédant l'odeur du bromure de propylène; il se produit principalement un composé solide, gélatineux, insoluble dans la plupart des dissolvants. M. Behal a enfin répété l'électrolyse de l'acide itaconique en se plaçant dans les mêmes conditions qu'ARLAND; il n'a obtenu dans la solution argenteuse qu'un faible précipité noir, qui était de l'acétylénure d'argent, et un peu de gaz absorbable par le brome dont le bromure bout en se décomposant à 230-245° auquel un dosage de brome ne permet pas d'assigner de formule définie. Il en conclut que jusqu'ici l'allène n'a pas été isolé, et que l'impossibilité de l'obtenir dans les réactions simples donne à sup-

poser que son édifice moléculaire est trop instable pour qu'il puisse exister.

M. MAQUENNE présente un appareil destiné à déterminer les points de fusion. La correction à effectuer lorsque le réservoir seul du thermomètre est plongé dans le bain d'huile ou de mercure peut atteindre 2 à 5° lorsque le corps fond vers 250°. Pour éviter cette correction, il se sert d'un bloc de lait-on où sont disposées de petites cavités destinées à recevoir le corps en expérience. Ce bloc est percé longitudinalement d'un trou où l'on met le thermomètre, de façon que toute la colonne de mercure soit entrée dans le bloc de lait-on.

MM. MAUMENÉ et LIMB ont appliqué au dosage de l'eau de cristallisation de l'acide oxalique la méthode décrite précédemment par M. Maumené pour l'obtention d'hydrates définis. Ils ont constaté que cet acide forme un hydrate à 2 molécules d'eau, qu'il perd entièrement dans la cloche.

M. MAUMENÉ a rencontré dans le sucre de fabrique un composé qu'il appelle l'inactose, qu'il a pu isoler en le combinant avec le nitrate d'argent. Ce corps s'intervertit très facilement ; il ne présente pas de pouvoir rotatoire et est sans action sur la liqueur cupropotassique.

M. DELACHE a pu obtenir l'alcool trichloré $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ en faisant réagir le zincéthyle sur le chloral, et décomposant par l'eau le produit obtenu. Ce composé, traité par le trichlorure de phosphore, donne un phosphite d'alcool trichloré, bouillant à 263°.

M. Ch. MORIN signale parmi les alcools formés dans la fermentation de la glycérine par le *Bacillus butylicus* la présence de l'alcool amylique normal. Les réactions de ce bacille se distinguent donc par leur tendance à former les alcools normaux. Ce bacille provenait d'un échantillon envoyé en 1881 par Fitz. Les spores de ce bacille ont donc, à l'état sec, une résistance considérable.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

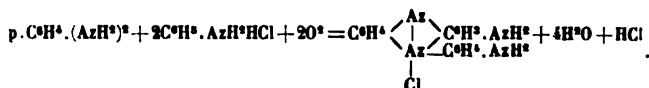
N° 163. — Sur une nouvelle méthode de formation des safranines ;
par MM. Ph. BARBIER et Leo VIGNON.

En continuant nos études sur les safranines (1), nous avons été amenés à découvrir, pour la préparation de la phénosafranine et de

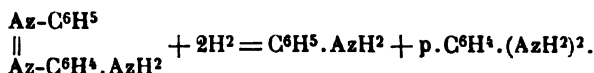
(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. 48, p. 338 et 636. — *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. 105, p. 670.

ses homologues, une nouvelle méthode, que nous avons l'honneur de présenter à la Société chimique.

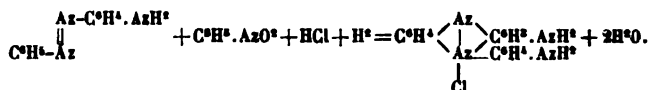
On sait que la phénosafranine est obtenue par l'oxydation de 1 molécule de paraphénylènediamine et de 2 molécules d'aniline, suivant l'équation :



et que, d'autre part, l'amidoazobenzol se scinde, sous l'influence des réducteurs, en paraphénylènediamine et en aniline :



Nous avons pensé qu'en faisant réagir sur l'amidoazobenzol de la nitrobenzine, en présence d'un réducteur capable de dégager H^2 , il pourrait se former de la phénosafranine, la nitrobenzine fournissant en même temps l'oxygène et l'aniline nécessaires à la réaction :



L'expérience a pleinement confirmé nos prévisions.

Après avoir fait varier, dans un très grand nombre d'essais, les conditions de la réaction de la nitrobenzine sur le chlorhydrate d'amidoazobenzol, nous avons réussi à obtenir des quantités relativement considérables de phénosafranine, en opérant de la façon suivante :

Nous avons chauffé au bain d'huile, à une température de 180° , dans un ballon de verre mis en communication avec un réfrigérant et un condenseur, un mélange formé de chlorhydrate d'amidoazobenzol (1^{mol}), de fer et d'acide chlorhydrique en quantité calculée pour dégager H^2 , et de nitrobenzine en excès suffisant pour donner à la masse une fluidité convenable.

Le mélange, faiblement coloré en brun au début, prend peu à peu une couleur rouge violacé, devenant avec le temps de plus en plus foncée. Il se dégage en même temps de la vapeur d'eau entraînant un peu de nitrobenzine. Au bout de trois heures, la couleur de la masse n'augmentant plus d'intensité, on a cessé de chauffer : le produit de la réaction, après un refroidissement suffisant, a été étendu de 5 fois son poids d'eau, et soumis ensuite à

l'action d'un courant de vapeur d'eau, pour entraîner l'excès de nitrobenzine.

La solution aqueuse de la matière colorante a été additionnée d'ammoniaque, filtrée et précipitée par le sel marin ; le précipité obtenu, séparé par le filtre, présente tous les caractères de la phénosafranine. On a achevé de le purifier par des dissolutions, des précipitations successives au moyen du chlorure de sodium, et des cristallisations dans l'eau bouillante.

La matière colorante pure est très soluble dans l'eau chaude, avec une belle couleur rouge ; elle cristallise avec la plus grande facilité par le refroidissement ; elle se dissout dans l'alcool en rouge, en fournissant une solution fortement dichroïque. Les alcalis ne la précipitent pas de ses solutions aqueuses. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration verte qui devient bleue, puis rouge, quand on ajoute des quantités d'eau de plus en plus grandes à la solution.

L'ensemble de ces propriétés et de ces réactions nous autorise à conclure à la présence de la phénosafranine.

Nous avons préparé le chloroplatinate de ce corps et effectué le dosage du platine.

1^{er}, 5868 de matière a fourni :

0^{sr}, 317 de platine, soit 20,03 0/0.

La formule $(C^{18}H^{15}Az^4Cl)^3PtCl^4$ exige 20,02 0/0.

Le dérivé amidoazoïque de l'orthotoluidine, en réagissant sur la nitrobenzine dans les mêmes conditions, fournit également une safranine. Ce mode de formation paraît donc être général.

En résumé, indépendamment des différentes méthodes de préparation des safranines que nous avons fait connaître précédemment, nous démontrons que la phénosafranine et ses homologues peuvent être obtenues par la réaction des dérivés paramido-azoïques, tels que l'amidoazobenzol et l'amidoazotoluol, sur les carbures monobenziniques mononitrés, en présence des réducteurs.

Faculté des sciences de Lyon, 11 novembre 1887.

N° 164. — Sur l'inactose du sucre neutre ;
par M. E.-J. MAUMENÉ.

J'ai eu l'honneur d'adresser à l'Académie, le 9 mai 1870, une note sur le sucre neutre optiquement (1). J'avais obtenu cette va-

(1) *Journal des fabricants de sucre* du 12 mai.

riété singulière. en faisant agir du sucre normal avec l'azotate d'argent.

D'après la théorie générale, on doit avoir :

1° Un composé $C^{12}H^{11}O^{11}.AzO^5AgO$
 $\begin{matrix} 171 & 170 \end{matrix}$

et, en chauffant ce composé,

$$2^{\circ} \text{ Mn} = \frac{171}{170} 171 \text{AzO}^5 \text{AgO} \times 170 C^{12} H^{11} O^{13} \frac{1}{2} \left(\frac{169 \text{AzO}^3 \text{AgO} + C^{12} H^{14} O^{13}}{1 \text{AzO}^3 \text{AgO} + C^{12} H^{12} O^{15}} \right)$$

Les deux corps $C^{12}H^{11}O^{13}$ et $C^{12}H^{11}O^{15}$ peuvent se constituer $C^{12}H^{12}O^{14}$ et $C^{12}H^{12}O^{16}$, si l'action a lieu dans l'eau ; je les ai obtenus depuis, j'y reviendrai tout à l'heure. A cette époque, je me préoccupais surtout des modifications du sucre au point de vue optique, et j'avais eu la satisfaction de l'obtenir neutre avec la lumière polarisée. Je l'ai nommé *inactose*.

Je rappellerai brièvement comment je l'avais obtenu.

Des poids égaux de sucre (*poudre blanche* de l'exposition de 1867, il est essentiel de le rapeler) et d'azotate d'argent bien exempt d'acide et récemment fondu ont été dissous dans de petites quantités d'eau (100^{cc} d'eau pour 40^{gr} de mélange). On n'observe aucune action vive : en vingt-quatre heures, la dissolution prend une couleur brun noirâtre, et si l'on chauffe dans le bain d'eau bouillante, le tube de dégagement ne donne sur le mercure aucun gaz ; l'air du ballon seul y passe en partie.

La couleur se fonce un peu, mais le précipité est peu sensible ; en filtrant, on peut faire évaporer au bain de vapeur ; on obtient le composé incolore tout à fait semblable à l'hydrate d'acide phosphorique $(PhO^5)(HO)^{\frac{71}{3}}$ et qui reste tel, même sous la cloche sulfurique (je la désigne ainsi pour abrégé). Cette masse, chauffée, même sur une flamme de bougie, avec de grandes précautions, résiste à 140° ; il faut dépasser ce point pour déterminer une action (2°) lente, laborieuse ; il se fait un trouble qui envahit peu à peu tout le liquide ; ce trouble, c'est l' AzO^3AgO précipité ; il fait dégager la vapeur d'eau en bulles très fines, comme s'il se dégageait de l'acide carbonique ; mais, sur le mercure, on ne trouve rien d'absorbable par NaO ; l'air du ballon a été seul expulsé par la vapeur d'eau.

Le liquide, filtré deux ou trois fois, pour séparer le dépôt très léger et très fin, avant chauffage, n'accuse pas de rotation sensible dans le saccharimètre ; il marque 0°.

La masse totale séchée au bain de vapeur augmente de 1^{gr},4.

10 grammes de sucre normal devenus $C^{12}H^{14}O^{14}$ doivent aug-

menter de 1^{re},58. Ainsi la substance, dont l'aspect rappelle l'acide phosphorique, semble $C^{12}H^{14}O^{14}AzO^3.AgO$ à peu près.

Mais si l'on considère les deux corps primitifs, leur somme est 341 dont le $1/15 = 21,73$, et 10 grammes, sucre normal + 10, azotate, doivent retenir le $1/15$ de $20 = 1,333$, la différence avec $1,4 = 0,037$ — et avec $1,58 = 0,247$. — (3,7 fois plus).

Un mois après ces premières déterminations, le liquide laissé dans le tube de 220 millimètres n'avait pas varié ; il marquait toujours 0° comme l'eau distillée.

La masse restante, redissoute et examinée au saccharimètre, marque 0°. Plusieurs expériences faites avec le même sucre m'ont donné les mêmes résultats.

Si l'on ajoute au composé de sucre neutre, l'*inactose*, un très léger excès de NaCl, et si, après filtration, pour séparer AgCl, on fait évaporer, on obtient l'inactose en masse gommeuse au fond de la pelle se trouvent, en cristaux, l' $AzO^3.NaO$ et le petit excès de NaCl ; la solution marque toujours 0°.

Si l'on expose le mélange (à poids égaux) de sucre et azotate d'argent à la température de 150-155° pendant deux ou trois heures, on trouve, en le reprenant par l'eau, en quantité un peu grande, l'acide hexénénique (mannitique ! — gluconique !!) en dissolution et de l'azotite d'argent ; c'est un bon moyen de préparer les deux corps.

Ces expériences ont été contestées, non pas en elles-mêmes, car personne n'a répété, que je sache, l'action du sucre et de l'azotate d'argent, mais dans des circonstances différentes, où l'inactose paraissait devoir se produire dans l'action de CO^2 et du sucre normal, par exemple. V. Lippmann n'a pas réussi à obtenir autre chose que l'inversion ordinaire, dont nous avons, l'un après l'autre, rectifié le chiffre, inexactement indiqué par Biot.

J'ai voulu récemment faire des préparations d'inactose, et j'ai pu voir, une fois de plus, combien les études du sucre sont délicates ; j'ai reconnu que la préparation de l'inactose, facile avec des poudres blanches de fabrique, ne réussit pas aussi bien avec le sucre candi, et d'autant moins aisément que le sucre est plus pur.

L'explication de cette vérité, presque paradoxale, est bien simple :

L'expérience ne réussit bien qu'avec un sucre tant soit peu alcalin.

Le sucre avec lequel j'ai fait les premières expériences était un sucre de fabrique ; il contenait, comme cela se présente toujours, de 6 à 10 millièmes au moins d'alcali KO, NaO et même CaO.

Cette condition suffit pour retarder l'action dont j'ai donné la formule, et même l'empêcher, en ce sens que la moindre trace d'acide $C^{12}H^{12}O^{14}$ pouvant déterminer une inversion rapide de la totalité du sucre, cette trace est paralysée par l'alcali, les *hexénénates* n'agissant aucunement comme leur acide.

Voici ce qui a lieu avec un sucre candi ne renfermant pas d'alcali ou n'en contenant que des traces ne dépassant pas 1 à 1,5 millièmes.

Un chauffage de 30° au plus dans le bain d'eau produit l'inversion presque complète; la solution préparée au volume saccharimétrique ($162^{\text{gr}} = 1,000^{\text{cc}}$) marque — 18°, et, en quelques heures, — 36°. Mais cette solution est acide, et elle offre un dépôt faible, mais qui a augmenté sans cesse, et ce dépôt est de l'*azotite d'argent*, comme le faisait prévoir la théorie générale. Le liquide exhale une odeur de vapeur rouge sans colorer l'atmosphère du ballon, ce que font les azotites.

Il s'est fait de l'acide hexénénique; c'est lui qui rend la liqueur acide, et sa présence est rendue certaine par l'existence de lamelles microscopiques d'argent, à éclat métallique vif, dans l'azotite.

Ajoute-t-on 1 ou 2 millièmes de potasse ou de soude à ce sucre candi, trop pur, cela suffit pour le mettre hors d'état de présenter l'inversion.

J'ai isolé le sucre neutre en précipitant la dissolution argentique par du chlorure de calcium pur à froid. On filtre, et l'on a une dissolution de sucre et d'azotate de chaux; on ajoute une certaine quantité d'alcool, et on place le liquide sous une cloche, à côté d'une masse convenable de chaux; par la concentration, il arrive un moment où le liquide se partage en une solution alcoolique et un dépôt d'inactose; on lave avec un peu d'alcool, puis on fait redissoudre le sucre dans le moins d'eau possible, on ajoute de l'alcool et on remet sous la cloche à chaux. Dès ce second traitement, le sucre est pur.

Il reste sirupeux, et, même en trois semaines, ne présente aucune trace de cristallisation. On peut le considérer comme une espèce définie, car il offre des caractères durables, dans les circonstances toutes spéciales de sa formation: milieu neutre au moins ou faiblement alcalin, mais alcalin.

Mêlé avec la liqueur cupropotassique, qui est alcaline, il ne lui fait subir aucune réduction. (Si on le chauffe préalablement avec un peu d'acide, il éprouve l'inversion plus rapidement que le sucre normal.)

Traité par la chaux, qui est alcaline, il s'y unit ; mais on peut l'en séparer par l'acide carbonique, et il reste inactif comme avant.

Il mérite le nom d'*inactose* que je lui avais donné et qui ne peut plus lui être refusé.

N° 165. — Note sur la marche à suivre pour obtenir les hydrates définis ; par MM. MAUMENÉ et C. LIMB.

L'un de nous a souvent insisté sur la nécessité de définir les hydrates et de ne pas les dessécher indifféremment par la chaux, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, surtout dans le vide. Ces absorbants ont une puissance telle que les sulfates perdent tous ou presque tous *toute leur eau* dans le vide sulfurique. Les sulfates de chaux, de cobalt, beaucoup de sulfates doubles et d'autres sont dans ce cas, sans parler d'une foule d'autres sels.

Nous avons eu l'occasion d'étudier la dessiccation de l'acide oxalique. Une certaine quantité de cristaux très purs, obtenus comme l'un de nous l'a indiqué en 1864 (*Comptes rendus*, t. 5, p. 173), ont été abandonnés sous une cloche à côté d'acide oxalique séché en grande partie par pyrolyse. Ils y sont restés six mois, après avoir été d'abord à l'air jusqu'à ne plus tacher le papier. Les cristaux, très transparents, très secs, ont été titrés avec le plus grand soin et nous ont donné

$C^2HO^4(HO)^2$, avec une grande netteté.

En même temps, nous mettions sous la cloche sulfurique (on nous permettra ce nom pour abréger) des cristaux d'acide de la même préparation et d'autres cristallisations, purifiés. Dès le lendemain, toutes ces préparations offrent une efflorescence prononcée : l'une d'elles a perdu de son poids constamment pendant quarante jours ; d'autres ont été laissées plus de six mois, et toutes à l'époque où leur poids est devenu constant nous ont donné, soit à ce moment où plusieurs mois après,

C^2HO^4 , rigoureusement.

Ainsi la méthode rationnelle proposée par l'un de nous est la seule qui permette de définir les hydrates successifs d'un même corps, quelle que soit sa nature, acide, alcaline, saline, etc.

N° 166. — Action de l'acide acétique cristallisable sur le citrène ; par J. LAFONT.

L'essence de citron est composée, pour la plus grande partie, comme nous l'ont appris des travaux antérieurs, de carbures

$C^{20}H^{16}$ jouissant de propriétés différentes. Nous avons, en particulier, M. G. Bouchardat et moi, montré qu'elle renfermait plusieurs térébenthènes donnant par le gaz chlorhydrique sec des monochlorhydrates dont les pouvoirs rotatoires ont des valeurs différentes.

Depuis ces recherches, en opérant sur une grande quantité d'essence d'origine certaine, que nous devons à l'obligeance de MM Roger et Gallet (6^{ks}), nous avons vérifié à nouveau les résultats que nous avons obtenus, ce qui nous permet de les confirmer. Nous avons même, par la distillation fractionnée, séparé de l'essence de citron environ 100 grammes de carbures lévogyres bouillant au-dessous de 164°.

Le citrène, carbure torpiléni que dextrogyre, bouillant vers 178°, constitue la majeure partie du produit brut. C'est sur ce carbure que j'ai fait agir l'acide acétique cristallisable, en opérant avec un mélange ainsi composé :

Citrène bouillant de 175 à 178°, 1 volume.

Acide acétique cristallisable, 1 volume et demi.

Les deux produits se mélangent en donnant un liquide homogène dont la déviation polarimétrique, pour une épaisseur de 5 centimètres, est $\alpha_D = +15^{\circ}44'$.

Des fractions de ce mélange ont été chauffées à 100°, en tubes scellés, pendant des temps différents. La déviation polarimétrique première a éprouvé des variations qui sont inscrites dans le tableau suivant :

Temps pendant lesquels la température de 100° a été maintenue.	Déviation observée α_D pour $l=0,05$.
0 point de départ.	+ 15,44
1 heure.	- 15,36
2 heures.	- 15,30
4 »	+ 15,22
9 »	+ 15,18
17 »	+ 15,10
32 »	+ 14,52
64 »	+ 14,44
80 »	+ 12,54 (1)
129 »	+ 12,30

Après ces expériences, non plus pour suivre la marche de la dé-

(1) Cette fraction a été chauffée en grande masse, comme nous le verrons plus loin.

viation polarimétrique, mais pour étudier la réaction et isoler les produits formés, on a chauffé six litres du mélange ci-dessus à l'abri de l'air, au bain-marie à 100°, pendant quatre-vingts heures; la déviation, au polarimètre, du liquide refroidi n'est plus que $\alpha_D = +12^\circ 54'$, la longueur du tube étant cinquante mètres.

L'addition d'eau dans ce liquide homogène donne un produit huileux surnageant qui a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau et enfin avec de l'eau légèrement alcaline afin de le débarrasser des dernières traces d'acide acétique. L'examen polarimétrique de la portion ainsi recueillie donne une déviation $\alpha_D = +32^\circ 50'$ pour cinq centimètres d'épaisseur, tandis que le carbure, avant d'être mis en réaction, donnait dans les mêmes conditions une déviation $\alpha_D = +40^\circ$.

Le produit a été soumis à la distillation fractionnée, d'abord dans le vide, ensuite à l'air pour les premières portions seulement. Le produit se divise ainsi en deux fractions, la première passant à la distillation vers 178°, composée de carbure qui ne s'est pas combiné à l'acide acétique, conservant ses propriétés premières, au pouvoir rotatoire près, ce dernier ayant été modifié. Il n'est plus, que $[\alpha]_D = +84^\circ$ environ, celui du carbure primitif étant $[\alpha]_D = +93^\circ$.

La deuxième fraction passe à la distillation vers 140° sous une pression de quatre centimètres de mercure. Elle répond à la formule $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$.

Les fractions intermédiaires sont à peu près nulles.

Il y a donc eu fixation d'acide acétique sur une partie du citrène pour donner un acétate dont le poids a été de 200 grammes environ pour 2 kilogrammes de citrène employé. La proportion de carbure qui s'est uni à l'acide acétique dans les conditions indiquées n'est guère que le quinzième environ du citrène mis en réaction. L'acétate se forme également en faible proportion lorsqu'on opère avec la caoutchine, carbure terpilénique, tandis que le rendement est de beaucoup supérieur si l'on fait agir l'acide acétique sur le térébenthène. Ces faits montrent bien que les carbures terpiléniques se combinent lentement et difficilement avec l'acide acétique.

Une portion de l'acétate formé distillant dans le vide de 140 à 143°, ayant une densité à 0° égale à 0,9828, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +52^\circ 30'$ a été saponifiée par la potasse alcoolique à 100°.

On a ainsi obtenu, après distillation dans le vide du produit précipité par l'eau après saponification, un liquide visqueux, épais,

distillant de 126 à 128°, sous une pression de 4 centimètres de mercure. Ce corps possède d'une manière très nette l'odeur de jacinthe caractéristique du terpinol de List préparé par l'action de l'acide sulfurique sur la terpine. Examiné au polarimètre sous une épaisseur de 5 centimètres, il donne une déviation $\alpha_D = +32^{\circ} 14'$, voisine en valeur absolue de celle que donne dans les mêmes conditions le terpilénol de l'essence de térébenthine française mais de signe contraire. Il répond à la formule $C^{20}H^{16}O^2$. Le gaz chlorhydrique sec donne avec lui, à froid, le chlorhydrate de terpilène.

Si l'on amorce ce liquide avec un fragment de cristal de terpilénol de l'essence de térébenthine française, il se forme des cristaux qui vont en augmentant petit à petit en volume et en quantité.

Dans l'action de l'acide acétique à 100° sur le citrène, il y a donc formation d'acétate de citrène dextrogyre qui, par saponification, fournit un terpilénol également dextrogyre, et comme avec la caoutchine, il ne se forme qu'un seul acétate.

Les deux produits de la réaction sont : 1° le carbure $C^{20}H^{16}$ terpilène dont le pouvoir rotatoire se trouve notablement diminué, les autres propriétés étant conservées ; 2° un acétate de terpilénol particulier.

L'action de l'acide acétique sur le citrène à froid présente quelques particularités. Pour l'étudier, on a enfermé dans un ballon scellé 1250 centimètres cubes du mélange qui a servi dans les opérations précédentes. Après dix mois et demi de contact, le liquide a été précipité par l'eau, après avoir observé la déviation polarimétrique, qui n'a pas sensiblement varié pendant ce temps. Le produit huileux décanté et lavé a été soumis à la distillation fractionnée.

Il s'est séparé en deux fractions, la première distillant vers 178°, très abondante, comprenant presque tout le produit, constituée par du carbure $C^{20}H^{16}$ dont les propriétés n'ont pas sensiblement changé ; le pouvoir rotatoire seul a un peu augmenté.

La deuxième fraction pesant à peine 8 grammes est composée surtout d'un acétate lévogyre provenant de la combinaison avec l'acide acétique, de la faible proportion de carbure térébenthénique que renferme toujours le citrène, comme nous l'avons montré, M. Bouchardat et moi, quelque soin que l'on ait pris pour le purifier.

Ces résultats prouvent, une fois de plus, que les terpilènes se

combinent avec l'acide acétique, avec beaucoup plus de difficulté que les térébenthènes.

**N° 167. — Action de l'acide formique sur le camphène ;
par J. LAFONT.**

L'acide formique qui a servi dans les opérations suivantes était de l'acide anhydre, préparé au moyen du formiate de plomb desséché et de l'hydrogène sulfuré également sec.

Si l'on met en présence du camphène et de l'acide formique à la température ordinaire, on n'obtient pas immédiatement, quelle que soit la quantité d'acide formique, un produit homogène. Le camphène se liquéfie, mais on a, au moins pendant un certain temps, deux couches distinctes. Si l'on ajoute à du camphène, une petite quantité d'acide formique en agitant de temps en temps, on voit la couche d'acide formique disparaître et former avec le camphène un liquide parfaitement homogène. Le phénomène est le même pour une seconde affusion d'acide formique, et ainsi de suite pour les affusions successives, de telle sorte que l'on peut obtenir avec ces deux corps un mélange intime, la rapidité d'absorption de l'acide formique augmentant notablement en même temps que la quantité déjà ajoutée.

L'acide formique a donc agi sur le camphène, pour donner un composé nouveau permettant aux corps qui se trouvent en présence de se dissoudre réciproquement. J'ai cherché à me rendre compte des réactions qui se passent dans ces conditions en opérant de la manière suivante :

On a pris : camphène inactif, 2 parties en poids ; $C^2H^3O^4$, 1 partie en poids.

L'acide formique a été ajouté petit à petit en agitant fréquemment les liquides en présence. On attendait, avant de faire une nouvelle affusion d'acide, que les produits en présence fussent bien mélangés. Au bout de douze jours, on avait un mélange complet qui a été laissé dans un vase fermé à l'abri de l'air et à la température ambiante pendant un mois. Le liquide a été traité par l'eau pour séparer l'excès d'acide. Il s'est formé une couche huileuse surnageante, qui après lavage avec de l'eau légèrement alcaline a été soumise à la distillation fractionnée. Le produit se partage ainsi en deux fractions : l'une, cristalline à la température du laboratoire, passant à la distillation vers 160° , constituée par du camphène qui a échappé à la réaction. L'autre, liquide, distillant de 218 à 221° , vers

220° pour la plus grande partie, en se décomposant légèrement.
Elle répond à la formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

	N° 1.	N° 2.
Matière employée.....	0 ^{gr} ,349	0 ^{gr} ,398
Acide carbonique trouvé.....	0,927	1,053
Eau.....	0,340	0,353

	Trouvé		Calculé
	N° 1.	N° 2.	pour $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.
C $\frac{0}{0}$	72.44	72.15	72.52
H $\frac{0}{0}$	9.86	9.85	9.89

La densité de vapeur déterminée avec l'appareil d'Hofmann, dans la vapeur de toluidine, se rapporte également à la formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

Poids de la matière employée.....	0 ^{gr} ,092
H.....	769 ^{mm}
h.....	586 ^{mm}
T.....	196°
V.....	84 ^{cc} ,5

d'où

Densité de vapeur... 6,21 Densité théorique... 6,3

La densité du produit à 0° a été trouvée :

Poids du produit à 0°.....	2 ^{gr} ,912
Poids de l'eau à 0°.....	2,853

d'où

$$D_0 = 1,0206.$$

L'acide chlorhydrique gazeux sec ne l'attaque pas à froid, l'acide azotique aidé d'une légère élévation de température donne du camphre.

La saponification par la potasse alcoolique à 100° donne naissance seulement à du camphénol inactif.

L'action à froid de l'acide formique sur le camphène inactif est donc simple : il se forme un formiate de camphène, et ce corps est le seul produit nouveau formé ; en même temps, il reste une faible proportion, un dixième environ dans notre expérience, de carbure qui échappe à la réaction.

J'ai également fait agir l'acide formique sur le camphène lévogyre, d'abord à froid, puis à 100°.

L'action à froid a été faite dans les mêmes conditions qu'avec le camphène inactif, en laissant toutefois les produits mélangés en

contact pendant deux mois. Dans cette intervalle de temps, la marche de la réaction a été suivie à l'aide de plusieurs observations polarimétriques. Le tableau suivant résume le phénomène. La première observation a été faite le jour où, l'affusion d'acide étant terminée, le mélange est homogène.

Temps écoulé après la première observation.	Valeurs de α_D pour $l=0,05$.
Première observation.....	$-4,8^{\circ}$
7 jours	$-2,10$
28 "	-16
42 "	$-1,24$
60 "	$+3$

La déviation imprimée au plan de la lumière polarisée par les produits en présence dans cet intervalle de 60 jours, de lévogyre est devenue dextrogyre, et, pour une épaisseur de 5 centimètres, la variation totale est de $7^{\circ}8'$. Ces nombres montrent que dans ces conditions l'action n'est pas immédiate, mais bien lente et continue.

Pour faire agir l'acide formique à 100° , on a opéré de la manière suivante :

On a enfermé dans un tube scellé 2 parties en poids de camphène, 1 partie en poids d'acide formique.

Par l'agitation, le camphène se liquéfie, les produits ne se mélangent pas, et on ne constate là à main aucune élévation de température. On introduit le tube dans un bain-marie à 100° , une nouvelle agitation au bout de quelques minutes donne un liquide homogène ne se séparant plus par le refroidissement. La température de 100° a été maintenue pendant dix-huit heures. La déviation polarimétique après refroidissement était pour 5 centimètres $\alpha_D = +1^{\circ}22'$.

Le produit a été ensuite traité comme précédemment.

Dans ces deux opérations, le fractionnement des produits à point d'ébullition élevé a été fait dans le vide, afin de ne pas alérer les pouvoirs rotatoires et pour éviter la décomposition du formiate par la distillation à l'air.

Les formiates obtenus dans les deux cas ont été saponifiés pour avoir les camphénols correspondants. On a préparé également, par l'oxydation de ces derniers, les deux camphres correspondants.

Le tableau suivant résume comparativement les propriétés des corps obtenus dans les deux actions.

TABLEAU.

	ACTION à froid.	ACTION à 100°.
Pouvoir rotatoire du camphène primitif $[\alpha]_D$	$-80,37$	$-80,37$
» du chlorhydrate du camphène primitif.....	$+25,19$	$+25,19$
» du camphène non combiné.....	$-17,33$	0
» des chlorhydrates de camphène non combiné.	$+7,12$	$+1,51$
Densités des formiates obteus.....	1,0276	1,0262
Pouvoirs rotatoires des formiates formés $[\alpha]$	$+10,3$	$+3,3$
» des camphénols.....	$+6,54$	$+4,3$
» camphres.....	$-9,3$	$-3,39$

L'examen de ce tableau montre tout d'abord que le pouvoir rotatoire du camphène non combiné, dans les deux cas, est considérablement diminué, même jusqu'à être annulé dans l'action à 100°. En outre, il se forme des formiates de pouvoir rotatoire de sens inverse de celui du carbure qui leur a donné naissance. Cette inversion se retrouve dans les camphénols; mais pour les camphres nous retournons à un pouvoir rotatoire de même signe que celui du carbure générateur.

On sait déjà depuis un certain temps que les pouvoirs rotatoires des chlorhydrates de camphène présentent ce phénomène de l'inversion du signe. J'ai montré également que l'acétate provenant d'un camphène lévogyre était dextrogyre, et que l'analogie des dérivés de cet acétate avec ceux des formiates était complète. Il est probable que l'action de l'acide formique sur le camphène actif donne naissance à des produits, camphène, formiates, etc..., qui sont des inactifs véritables et qui, mélangés aux produits actifs, en abaissent la valeur des pouvoirs rotatoires.

La combinaison de l'acide formique avec les camphènes se fait avec une telle facilité qu'elle pourrait être utilisée pour la transformation des camphènes en camphres; le rendement est bien supérieur à celui que l'on obtient par l'oxydation directe du carbure, la réaction est complexe dans ce dernier cas.

N° 168. — Sur l'alcool trichloré et l'action du zincéthyle sur les aldéhydes; par M. Maurice DELACRE.

En étudiant la préparation de l'alcool bichloré, j'ai été amené à faire agir sur 1 molécule de zincéthyle 2 molécules d'aldéhyde bichlorée. Ce fait m'a conduit naturellement à expliquer d'une façon nouvelle le mécanisme de la réaction; en admettant que le produit

zincique qui se forme dans la première phase de la réaction est l'alcoolate de zinc bichloré. Cette manière de voir avait cependant besoin d'être établie sur des faits plus précis; j'en ai heureusement trouvé la confirmation en étudiant à nouveau l'action du zincéthyle sur le chloral.

Lorsqu'on fait agir le chloral sur le zincéthyle molécule à molécule, en présence d'une quantité d'éther suffisamment grande, on ne voit se déposer que très peu de cristaux; ce sont bien ceux qui ont été isolés par M. Garzarolli et auxquels l'auteur attribue la formule $\text{CCl}^3\text{-CH(Hd)OZnC}^2\text{H}^5$.

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Zn %.....	27.23	27.16	26.80

Il ne me semble pas douteux, d'après ce que je dirai plus loin, que ce produit ne réponde à la formule $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}$
 $\text{C}^2\text{H}^5\text{>Zn}$; ce n'est donc pas autre chose qu'un produit intermédiaire du zincéthyle C^2H^5
 $\text{C}^2\text{H}^5\text{>Zn}$ et de l'alcoolate de zinc trichloré $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}$
 $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}>\text{Zn}$.

Ce corps n'est pas attaqué à sec par le chloral, mais, si l'on vient à ajouter au mélange de l'éther absolu, il se manifeste immédiatement une effervescence qui dure peu, car la réaction est entravée par la formation d'un nouveau précipité blanc.

A 40 grammes de zincéthyle dissous dans environ 700 centimètres cubes d'éther absolu, j'ai ajouté peu à peu une solution éthérée de 51 grammes de chloral (au lieu de 48 grammes qui correspondaient à 1 molécule); puis j'ai abandonné le mélange au repos après l'avoir bien agité. Le lendemain, il s'est déposé au fond du ballon une mince couche du produit cristallisé $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}$
 $\text{C}^2\text{H}^5\text{>Zn}$.

J'ai ajouté peu à peu à ce mélange 48 grammes de chloral anhydre; la réaction s'est manifestée aussi vive que la veille; il se dépose bientôt un précipité très abondant, pulvérulent et d'un blanc pur. Un léger dégagement gazeux s'est encore continué pendant plusieurs jours; il provient probablement de l'attaque des cristaux déposés.

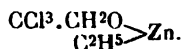
Ce précipité est l'alcoolate de zinc trichloré $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}$
 $\text{CCl}^3\text{.CH}^2\text{O}>\text{Zn}$.

I. Substance.....	0,5677
CO ²	0,2790
H ² O.....	0,0720

II. Substance.....	0,1593
AgCl.....	0,3615
III. Substance.....	0,1480
AgCl.....	0,3367
IV. Substance.....	0,2355
AgCl.....	0,5400
V. Substance.....	0,3580
ZnO.....	0,0789
VI. Substance.....	0,2737
ZnO.....	0,0609

	Trouvé.						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Calculé.
C.....	13,40	"	"	"	"	"	13,26
H.....	1,41	"	"	"	"	"	1,10
Cl.....	"	56,16	56,24	56,72	"	"	58,81
Zn.....	"	"	"	"	17,68	17,85	17,95

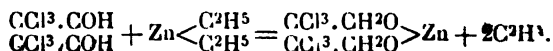
Ce corps agit peu sur l'eau et il diffère en cela de



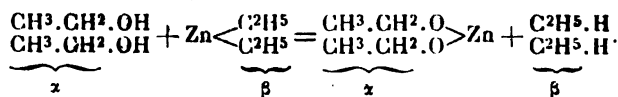
On verse directement de l'eau dans le ballon contenant le mélange, on dissout l'oxyde de zinc dans le moins possible d'acide chlorhydrique, et on extrait par l'éther l'alcool trichloré pur.

Cette réaction m'ayant paru assez intéressante, j'ai essayé si elle était applicable à l'aldéhyde ordinaire; mais, pas plus que pour l'aldéhyde bichlorée, je ne suis arrivé à une réaction simple. En même temps que le méthyléthylcarbinol décrit par M. G. Wagner, on obtient (avec 2 molécules d'aldéhyde pour une de zincéthyle) de l'aldéhyde crotonique et des produits de condensation de cette dernière. L'action de 1 molécule de $\text{Zn} < \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ pour 2 de $\text{CH}^3.\text{COH}$ est cependant réelle, et le produit zincique intermédiaire est attaqué lentement par l'eau.

La non-existence de produits de condensation du chloral paraîtrait expliquer pourquoi la réaction est simple avec ce corps et nous permettrait de choisir cette réaction comme type de l'action du zincéthyle sur les aldéhydes.



Cette réaction se rapproche singulièrement de la suivante



Elles diffèrent en ce que l'aldéhyde, corps réducteur, s'empare de H du groupement C^3H^5 , tandis que l'alcool donne de l'éthane avec C^3H^5 , et l'hydrogène de l'hydroxyle.

Action de $PhCl^3$ sur $CCl^3.CH^2.OH$. — Le trichlorure de phosphore réagit sur l'alcool trichloré en dégageant beaucoup d'acide chlorhydrique. La réaction se fait dans un petit matras surmonté d'un long tube; on évite le contact de l'air. Lorsque l'action est terminée, le produit est entièrement soluble dans l'eau. Distillé directement, il passe, après l'excès de $PhCl^3$, un corps qui bout à 263° , et qui n'est autre que le phosphite d'éthyle trichloré :

	Trouvé.	Calculé.
Cl %.....	67,45	67,05

Il ne se forme pas de $CCl^3.CH^2Cl$ dans cette réaction.

Le phosphite d'éthyle trichloré est un liquide limpide, à odeur particulière; fraîchement distillé, il ne fume pas à l'air.

A l'air et par l'action des oxydants faibles, il se transforme facilement en phosphate correspondant.

Action de $PhCl^3$ sur $CCl^3.CH^2OH$. — A 80 grammes de pentachlorure de phosphore, j'ai ajouté peu à peu 59 grammes d'alcool trichloré. Ce sont les quantités qui seraient nécessaires si la réaction était représentée par :



Quand la réaction paraît terminée à froid, on chauffe le mélange au bain d'huile; vers 140° , il est liquide et clair, il n'y a plus de dégagement gazeux. Par refroidissement, il cristallise une grande quantité de pentachlorure de phosphore; la partie liquide versée peu à peu dans l'eau laisse déposer un liquide très lourd qui, après lavages et traitement alcalin, se prend en une masse cristalline.

Par lavage d'eau, on peut extraire de celle-ci une petite quantité d'un liquide plus lourd que l'eau, à odeur aromatique, et qui paraît être $CCl^3.CH^2Cl$.

Le corps solide est cristallin, d'un blanc pur, très soluble dans l'éther, peu soluble dans la ligroïne; il fond à $73-74^\circ$ en se sublimant. Entre deux verres de montre, il se sublime sans résidu.

I. Substance.....	0,1511
CO ²	0,0847
H ² O.	0,0237
II. Substance.....	0,1619
AgCl.....	0,4381 (Méthode à la chaux)

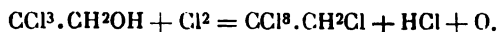
III. Substance.....	0,2143	
AgCl	0,5603 (Méthode de Carius)	
IV. Substance.....	0,2044	
Ph ² O ⁷ Mg.....	0,0446 (en calcinant avec CO ³ K ² + AzO ³ K)	
V. Substance.....	1,6319	
Ph ² O ⁷ Mg	» (Méthode de Carius)	

	Trouvé.					Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	V.	PhO ⁴ .CCl ³ .CH ² Cl.
C.....	14,68	»	»	»	»	11,63
H.....	1,70	»	»	»	»	1,22
Cl....	»	65,72 (1)	64,71 (2)	»	»	64,87
Ph....	»	»	»	6,09	6,42	6,49

Voici donc comment on peut représenter la réaction :



Il semble que PhCl⁵ agit ici comme PhCl³.Cl²; le trichlorure de phosphore réagit sur l'alcool pour donner naissance au phosphite qui serait oxydé par la réaction suivante :



On pourrait croire qu'il se forme d'abord de l'oxychlorure de phosphore, lequel attaquerait ensuite l'alcool pour donner le phosphate. Mais cette interprétation est peu probable, car l'oxychlorure de phosphore n'attaque pas l'alcool trichloré, même lorsqu'on les fait bouillir ensemble.

Laboratoire de M. L. Henry.

N° 169. — Sur l'allène; par M. A. BÉHAL (3).

L'allylène peut avoir théoriquement, comme on sait, un isomère : l'allène.

Ce corps, d'après les livres classiques, est un gaz ne précipitant ni les réactifs cuivreux ni les réactifs argentiques et donnant, avec le brome, un composé tétrabromé. On lui attribue la formule CH²=C=CH².

Poursuivant l'étude de l'hydratation des carbures tétratômiques, je m'étais proposé d'hydrater ce gaz, mais, considérant que les procédés indiqués dans les livres sont peu commodes, j'en ai cherché de plus pratiques. Une longue série de recherches infruc-

(1) Méthode à la chaux.

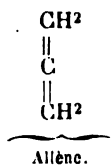
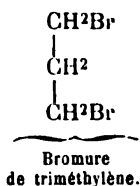
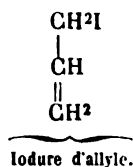
(2) Méthode de Carius.

(3) Travail fait au laboratoire de M. Friedel.

tueuses m'a conduit à vérifier les faits avancés par MM. Aarland et Hartenstein. Je n'ai pu réussir, malgré de nombreuses expériences, à obtenir ce gaz dont l'existence, à mon avis, doit être mise en doute, car si toutefois elle est possible, ce gaz n'a pas encore, d'après mon travail, été isolé.

J'ai cherché dans la série en C^3 tous les corps qui pouvaient donner ce gaz, et j'ai employé des moyens appropriés pour tâcher d'isoler l'allène. Les corps sur lesquels j'ai opéré sont l'iodure d'allyle, le bromure de triméthylène, l'alcool allylique, l'éther éthylallylique, l'éther allylallylique, l'épidichlorhydrine α , l'épidichlorhydrine β , enfin j'ai répété l'expérience de M. Aarland sur l'électrolyse de l'acide itaconique.

L'iodure d'allyle et le bromure de triméthylène doivent, l'un et l'autre, donner normalement l'allène; le premier, par l'enlèvement d'une molécule d'acide iodhydrique; le second, par l'enlèvement de deux molécules d'acide bromhydrique.



Le bromure de triméthylène cède facilement une première molécule d'hydracide pour passer à l'état de bromure d'allyle; en étudiant le premier, on fait donc par cela même l'étude du second.

On ne peut pas employer, pour enlever cette molécule d'hydracide, la potasse alcoolique, en effet, ces deux corps donnent naissance à froid à de l'éther éthylallylique. J'ai donc cherché un oxyde qui pût remplir le but que je me proposais. J'ai employé successivement l'oxyde de sodium Na^2O , l'oxyde de cuivre, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent et l'oxyde de plomb. Dans chacune de ces expériences, j'ai d'abord chauffé au bain-marie, en tube scellé, l'iodure d'allyle, avec la quantité théorique d'oxyde; dans aucun cas, il ne s'était formé de produit gazeux. J'ai ensuite chauffé à une température variant entre 125° et 150° . Dans toutes ces expériences, j'ai négligé d'étudier les corps qui ont pu se former, à moins que ces corps ne fussent gazeux; je n'avais, en effet, qu'un but, l'obtention de l'allène.

L'oxyde de sodium n'a pas donné de gaz. Les oxydes de mer-

cure, de cuivre et d'argent ont donné du gaz en quantité variable avec la température : ce gaz n'était pas absorbable par le brome, brûlait avec une flamme bleue, après combustion troublait l'eau de chaux; c'était au moins, en grande partie, de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de plomb m'a causé un moment de vive émotion : en effet, j'ai obtenu un gaz ne précipitant pas le réactif cuivreux, absorbable par le brome, avec beaucoup d'énergie, possédant l'odeur alliécée, mais ne donnant pas de tétrabromure cristallisé. Le bromure formé bouillait de 142 à 144°; le dosage du brome a donné les résultats suivants :

Substance	0,269
Bromure d'argent	0,5004
Brome.....	79,14 %

La théorie exige, pour le bromure de propylène, 79,20 0/0 et 80 0/0 pour le bromure d'allylène. Le dosage du brome, rapproché du point d'ébullition, nous montre que nous avons affaire à du propylène. Ayant observé, dans cette opération, la formation de charbon et pouvant supposer que le propylène était formé par la destruction de l'allène, j'ai cherché à réaliser les conditions pour qu'il ne s'en formât point, j'ai pleinement réussi. J'introduisais dans les tubes 5 grammes d'iodure d'allyle, avec 20 grammes de litharge en poudre, je fermait à la lampe, je laissais en contact vingt-quatre heures, et je chauffais environ six heures, de 130 à 150°; j'obtenais dans ces conditions, pour chaque tube, environ 300 centimètres cubes de propylène.

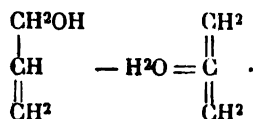
Deux remarques sont à faire dans cette préparation; la première, c'est qu'il est nécessaire de mettre un grand excès d'oxyde de plomb, sans quoi une partie de l'iodure d'allyle se détruit lorsqu'on chauffe et donne du charbon; la seconde, c'est que le contact préalable de l'iodure d'allyle avec l'oxyde de plomb semble nécessaire; il paraît, en effet, se former une combinaison jaune solide, que je n'ai pas cherché à isoler. Dans les mêmes conditions, l'oxyde de mercure a donné une combinaison rouge.

L'iodure de plomb, mélangé avec l'oxyde en excès et traité par l'alcool ou l'éther, laisse un résidu épais, probablement moins hydrogéné que l'allyle.

Déshydratation de l'alcool allylique.

L'alcool allylique, par perte de H^2O , devrait donner l'allène.

comme le montrent les formules suivantes :



La déshydratation de ce corps à chaud, au moyen de l'anhydride phosphorique, a donné à M. Berthelot de l'allylène. MM. Beilstein et Wiegand (1), ayant repris cette expérience, annoncèrent qu'il ne se formait pas de gaz dans la réaction, que l'action de l'acide sulfurique, même dilué dans son poids d'eau, donne un résultat analogue, c'est-à-dire une réaction très complexe, mais sans production d'allylène; ces deux opinions divergentes m'ont engagé à reprendre la question.

1^{re} expérience. — On ajoute peu à peu, au moyen d'un tube à brome, 35 grammes d'alcool allylique à 25 grammes d'anhydride phosphorique, mélangé à de la pierre ponce. Le mélange noircit dès le début; on condense les vapeurs d'alcool allylique par un réfrigérant ascendant et par un flacon plongé dans la glace. Le gaz est absorbé par le brome, après passage à travers un flacon à nitrate d'argent ammoniacal; à froid, après le dégagement de l'air, il ne passe pas de gaz. On chauffe alors à feu nu, il se fait de nouveau une petite réaction. L'air de l'appareil est balayé par un courant d'acide carbonique. Le brome, traité par la potasse étendue, n'a donné que très peu de bromure.

La perte de poids de l'appareil à acide phosphorique a été de 2 grammes.

2^e expérience. — On a ajouté, à 63 grammes d'anhydride phosphorique, 30 grammes d'alcool allylique et chauffé au bain d'huile, pendant trois heures, à une température variant entre 260-300°. L'appareil était disposé comme précédemment, on a fait passer un courant d'acide carbonique et decoloré le brome par la soude étendue; l'appareil avait perdu 6 grammes.

On a réuni les bromures des deux opérations, séché et distillé; le liquide ne bout pas régulièrement, il passe de 130 à 145°; le point fixe semble être vers 135°.

L'analyse de la portion, passant entre 133-135°, a donné :

Substance.. .. .	0,7072
Bromure d'argent.....	1,3742

(1) BEILSTEIN et WIEGAND, *Bulletin de la Société chimique*, t. 45, p. 442 (1886).

Soit 82,68 0/0 de brome; le brome d'allylène $C^3H^4Br^2$ exige 80 0/0; le bromure d'éthylène, 85,10 0/0; le bromure de propylène $C^3H^6Br^2$, 79,20 0/0.

Les gaz n'ayant, à aucun moment, précipité le nitrate d'argent ammoniacal, on a probablement affaire à un mélange de propylène et d'éthylène, le mélange étant sensiblement à poids atomiques égaux.



Il n'y a donc là ni réaction régulière, ni formation d'allène.

Si la déshydratation de l'alcool allylique n'est pas régulière, celle de ses éthers semble l'être.

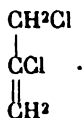
J'ai d'abord opéré avec l'éther éthylallylique. On a ajouté, peu à peu, 25 grammes d'éther à 20 grammes d'anhydride phosphorique et on a chauffé au bain de sable à reflux, comme précédemment. Le bromure obtenu bouillait très exactement à 134° (1), et l'analyse indiquait un mélange de bromure de propylène et de bromure d'éthylène.

J'ai alors essayé de déshydrater l'éther allylallylique. L'opération ici ne marche plus régulièrement. Le gaz absorbé par le brome a donné un bromure d'un point d'ébullition très variable, on a analysé le produit bouillant vers 135-140°.

Substance	0,8573
Bromure d'argent	1,5905

Ce qui fait 78,94 0/0 de brome. Le bromure de propylène demande 79,20 0/0; le bromure d'allylène, 80 0/0. On n'a pas noté, du resto, la présence de gaz acétylénique.

J'ai essayé, après ces insuccès, d'enlever deux Cl à l'épidichlorhydrine



Ce corps, découvert par Reboul, se forme en très grande quantité par l'action de la potasse sèche sur la trichlorhydrine de la glycérine. Je n'ai pu obtenir par ce moyen que l'épidichlorhydrine bouillant à 94-95°. Ce fait a déjà été mis en lumière par MM. Friedel et Silva (2).

(1) Bauer a fait cette remarque que le mélange de ces deux bromures bout à 134° et ne peut plus être séparé par distillation (*Bull. Soc. chim.*, p. 203; 1860).

(2) FRIEDEL et SILVA, Association française (Congrès de Bordeaux, 1872).

MM. Pfeffer et Fittig (1) ont annoncé avoir obtenu, par l'action du sodium sur le tétrachlorure de glycide, un peu d'allylène et de propylène; ils annoncent, de plus, que le dichlorure de glycide de Reboul se comporte de même: ils opèrent dans des huiles de benzine bouillant vers 100°.

Voici mes expériences:

L'épidichlorhydrine a été traitée par le sodium, dans un appareil à reflux; dans ces conditions, il ne se forme que des traces de gaz absorbables par le brome. J'ai essayé ensuite en présence de l'éther; dans ce cas, l'action ne marche pas mieux.

J'ai chauffé alors en tube scellé, à 105-110°, pendant quatre heures, avec du sodium. A l'ouverture des tubes, il y a peu de pression; on recueille 10 à 12 centimètres cubes de gaz possédant une odeur alliagée, ne précipitant pas le chlorure cuivreux ammoniacal; il s'est formé sur le sodium une masse gélatineuse jaunâtre, et il est resté dans le tube beaucoup de liquide.

Dans une expérience, j'ai porté alors la température à 115°; dans ces conditions, le sodium avait augmenté énormément de volume, mais les tubes ne donnaient que 30 à 40 centimètres cubes de gaz absorbable par le brome.

Un tube chauffé à 105-107° n'avait réagi que très peu.

Le bromure liquide a été mis en contact avec un excès de brome pendant longtemps, et n'a pas cristallisé. Ici encore nous n'avons ni gaz acétylénique, ni gaz donnant un tétrabromure cristallisé avec l'excès de brome; donc, ni allylène, ni allène; probablement des traces de propylène, provenant de l'action, soit de petites quantités d'eau, soit des tubes, sur l'épidichlorhydrine.

J'ai répété alors les expériences de MM. Hartenstein et Aarland, mais sans succès, c'est-à-dire sans pouvoir obtenir l'allène.

Action du sodium sur l'épidichlorhydrine β .

L'épidichlorhydrine β a été obtenue en déshydratant, au moyen de l'anhydride phosphorique, la dichlorhydrine symétrique obtenue au moyen du chlorure de soufre.

Ce procédé a été indiqué par MM. Friedel et Silva (2). L'action de l'anhydride phosphorique n'est pas une simple déshydratation, car il se forme, temporairement au moins, un éther phosphorique

(1) PFEFFER et FITTIG, *Ann. der chem. und ph.*, t. **135**, p. 359; 1835.

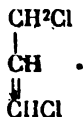
(2) FRIEDEL et SILVA, Congrès de Bordeaux, 1872.

de la dichlorhydrine; en effet, si on traite par l'eau le produit de la réaction de l'anhydride sur la dichlorhydrine, il se précipite un liquide sirupeux incolore (1), soluble dans l'eau chaude et se précipitant par refroidissement. Cet éther phosphorique donne avec le carbonate de baryte, un sel très soluble qui, par évaporation sur l'acide sulfurique, a fourni une masse gommeuse qui devient dure à la longue.

L'éther acide analysé a donné :

Première analyse : P_2O_5	24,34 %
Deuxième analyse	24,94

Le chlore dosé par la méthode de Carius a donné 41,7 0/0. Ces chiffres ne concordent avec aucune des formules simples d'éther phosphorique de la dichlorhydrine, cela provient de ce que je n'ai pas analysé un corps pur; je me suis aperçu, en effet, qu'après le traitement au carbonate de baryte, il restait un liquide sirupeux insoluble dans l'eau et ne se combinant pas à la baryte (2). C'est ce mélange complexe d'éthers qui, distillé au bain d'huile, fournit l'épidichlorhydrine- β .



Le produit passé à la distillation, neutralisé par le carbonate de potasse, a été séché et fractionné; on n'a employé pour les expériences que le liquide passant de 106 à 110°, le point fixe étant 107-108°.

1^{re} expérience. — L'appareil a été disposé comme celui de Hartenstein. On a mélangé 60 grammes de benzine, préalablement bouillie avec du sodium, avec 20 grammes d'épidichlorhydrine passant de 108 à 110°. Le sodium a été ajouté d'une seule fois et le gaz recueilli sur un gazomètre à mercure, après passage à travers le nitrate d'argent an monacal; l'ébullition a été maintenue quatre heures. Le nitrate d'argent a été légèrement réduit. Il est difficile de dire s'il se dégage un gaz. Après aspiration pour balayer l'air de l'appareil, le volume gazeux du gazomètre est d'environ 150 centimètres cubes; le gaz passé sur le brome ne donne que des traces de

(1) Pour l'avoir incolore, il suffit de verser peu à peu l'anhydride phosphorique dans la dichlorhydrine en refroidissant soigneusement.

(2) Ce corps est en beaucoup plus petite proportion que le précédent.

composé bromé liquide. Le sodium s'était recouvert d'une couche gélatineuse.

2^e expérience. — On met 22 grammes de l'épidichlorhydrine avec 3 grammes de sodium à froid ; l'opération ne marche que très peu ; on chauffe, il se forme alors très brusquement une réaction extrêmement vive ; le sodium gonfle énormément et s'enflamme.

3^e expérience. — On met 15 grammes d'épidichlorhydrine dans l'appareil à reflux, et on n'ajoute le sodium que par très petites quantités. Celui-ci gonfle considérablement lorsqu'on chauffe, et réagit alors avec une extrême énergie, mais il ne se dégage pas de gaz : il se forme un composé solide gélatineux.

4^e expérience. — 15 grammes d'épidichlorhydrine ont été mis avec 15 grammes de benzine bouillie préalablement avec du sodium, il y a réaction à l'ébullition, mais pas de dégagement de gaz sensible. Le nitrate d'argent noircit légèrement, mais le chlorure cuivreux ammoniacal n'a pas précipité ; on maintient l'ébullition dix heures. Le sodium prend la consistance de gelée décrite tout à l'heure.

Le brome traité par la soude étendue a laissé une extrêmement petite quantité d'un bromure liquide possédant l'odeur du bromure de propylène. Si l'on introduit dans le vase un peu d'eau, on obtient avec beaucoup de facilité un dégagement régulier de propylène.

Harstentein a obtenu un gaz qui lui donnait à l'analyse les rapports de l'allylène, mais il opérait sans réfrigérant ; l'air dilaté pouvait parfaitement entraîner de la vapeur de benzine, d'autant plus qu'il se forme une quantité, toujours très minime, il est vrai, de propylène, mais qui peut devenir assez considérable si le produit n'est pas complètement sec.

Le bromure qu'il obtient est solide et fond à 195° ; or, il n'en a pas assez eu pour faire une analyse. Il est possible que ce soit simplement de l'hexabromure de benzine qui, d'après M. Meunier, fond à 212°, mais dont le point de fusion s'abaisse facilement d'une dizaine de degrés s'il renferme des impuretés, ce qui est le cas ici (1).

L'analyse gazeuse n'indique rien ; en effet, un mélange de propylène et de benzine peut parfaitement donner les rapports de 3 de C pour 4,7 à 4,8 d'hydrogène ; en outre, si la réaction donnait de l'allène, ce n'est pas à l'état de traces qu'on devrait l'obtenir, mais au moins en quantité notable.

(1) MEUNIER, *Thèse inaugurale*, 1886.

Expériences de M. Aarland (2).

M. Aarland a électrolysé les acides itaconique, mésaconique et citraconique, pour tâcher d'isoler les allylènes isomères, prévus jusqu'au nombre de six par M. Carstanjen. L'électrolyse de l'itaconate de potasse en présence du carbonate de potasse maintenu en excès, lui a donné de l'acide carbonique, un peu d'allylénure argentique, et un hydrocarbure non absorbable par le nitrate d'argent ammoniacal. Le gaz absorbé par le brome a donné un liquide en quantité insuffisante pour prendre un point d'ébullition. Deux analyses indiquent un excès et d'hydrogène et de carbone : 18,72 et 18,73 0/0 de C au lieu de 18, et 2,77 et 3,27 0/0 de H au lieu de 2; un dosage de brome a donné 79,88 0/0 au lieu de 80.

Pour prouver que c'est un carbure tétratmique, il le chauffe avec du brome en tube scellé à 100-110°, pendant toute une journée; il observe qu'il y a formation d'acide bromhydrique, avec une petite pression et obtient 0^{gr},159 de produit cristallisé et d'odeur forte.

Il indique que des recherches ultérieures seront nécessaires pour savoir de quel corps il s'agit. Avant de décrire mes expériences, je ferai remarquer que les dosages de carbone et d'hydrogène s'accordent presque aussi bien avec l'hypothèse du bromure de propylène qu'avec celle du bromure d'allylène; en effet, le bromure de propylène demande 17,82 0/0 de carbone et 2,97 0/0 d'hydrogène. Le chiffre de brome, dans ce cas, devrait être 79,2, qui ne s'écarte pas beaucoup du chiffre trouvé. Si nous considérons donc le corps qu'a obtenu Aarland comme du bromure de propylène, nous nous expliquerons facilement : 1° la nécessité de le chauffer en tube scellé, avec un excès de brome, pour obtenir un dérivé tétrabromé; 2° le dégagement d'acide bromhydrique dans la réaction; 3° enfin le très faible rendement de la substance, 0^{gr},159.

Ce qui me semble encore ajouter à la vérité de cette interprétation de l'expérience d'Aarland, où nous ne trouvons que le fait un peu contradictoire de la présence d'un excès de brome et de carbone dans les dosages, c'est que si l'on fait la somme des poids de carbone, d'hydrogène et de brome donnés par l'analyse en prenant les chiffres les plus faibles, on trouve le nombre 101,37 au

(1) AARLAND, *Journ. prakt. Ch.*, t. 6, p. 256.

(2) L'électrolyse de l'acide itaconique a été faite antérieurement par Kékulé qui a simplement constaté l'absence d'allylène.

lieu de 100. Quant à la formation du composé tétrabromé, en partant du bromure de propylène, elle peut parfaitement s'expliquer. Linnemann a montré, en effet, que l'action du brome sur le bromure de propylène pouvait donner un dérivé tétrabromé fondant à 60°.

Voici maintenant mes expériences : j'ai opéré en employant des solutions de plus en plus concentrées d'itaconate de potasse. L'acide qui a servi à mes expériences fondait à 161°.

L'appareil électrolytique se composait d'un vase de pile contenant 55 centimètres cubes. Le vase extérieur demandait 100 centimètres cubes d'eau distillée pour immerger complètement le vase poreux.

J'ai opéré avec six éléments Bunsen ; chacune des opérations a été faite en trois fois, de façon à entretenir le courant entre douze et seize heures. Dans la première expérience, on a employé 10 grammes d'acide itaconique ; 15 dans la seconde, 20 dans la troisième. Chacune des opérations s'est passée de même, je ne décrirai que la dernière.

On a neutralisé à chaud 20 grammes d'acide itaconique par le carbonate de potasse et on a mis un excès de ce dernier, en tout 35 grammes ; le gaz qui se dégageait au pôle positif passait dans une solution ammoniacale de chlorure de baryum, dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent dans un peu d'eau, puis dans un tube de Schlœsing contenant du brome ; enfin, à la sortie, le gaz était recueilli sur la cuve à eau et examiné ; il ne s'est dégagé que de l'oxygène après l'expulsion de l'air. Quand le gaz passait très rapidement, on examinait le vase de pile et on le neutralisait s'il était acide. Le premier jour, le courant fut maintenu pendant deux heures. Le contenu du vase intérieur était devenu acide ; on a ajouté alors environ un gramme de carbonate de potasse pour le neutraliser, puis 20 grammes de ce même sel, et le second jour on a fait passer pendant six heures et demie le courant. Au bout de quatre heures trois quarts, on a neutralisé par environ 1 gramme de sel et ajouté en tout 5 grammes de carbonate de potasse.

Le troisième jour, le liquide était neutre. Le courant a passé une heure ; on a alors ajouté 5 grammes de carbonate, puis continué le courant trois heures. Ainsi, en tout, l'électrolyse a duré dix-neuf heures et demie et on a ajouté à l'acide 65 grammes de carbonate de potasse.

Le nitrate d'argent était très faiblement précipité en noir ; le

(1) LINNEMANN, *Liebig's Annalen*, t. 136, p. 64.

brome, décoloré par la potasse, n'a donné qu'une petite quantité d'un bromure liquide. Les bromures réunis ont été séchés, et j'ai essayé d'en prendre le point d'ébullition, ce qui était difficile vu leur petite quantité. D'abord, le bromure se décompose en partie à la distillation; il se dégage de l'acide bromhydrique et il passe un liquide légèrement coloré en jaune. Ce liquide a distillé entre 225 et 245°, et il est resté dans le tube un peu de matière noire.

Le brome a été dosé par la chaux :

Substance	0,4238
Bromure d'argent trouvé.....	0,8340

ce qui fait Br 83,70 0/0.

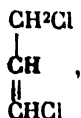
La propriété du bromure de se décomposer à l'ébullition semble nous indiquer la présence d'un tétrabromure ou d'un dibromure assez élevé, mais le chiffre de brome ne correspond pas à un corps défini mais à un mélange.

Le précipité argentique noir recueilli sur un filtre a été lavé, introduit avec le filtre dans un ballon avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis légèrement chauffé; il a donné naissance à un gaz précipitant en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal; ce gaz est donc de l'acétylène.

En résumé, dans l'électrolyse de l'acide itaconique, s'il se forme un gaz qui passe à travers le réactif argentique, ce gaz n'est pas pur. Il ne se forme qu'en très petites quantités.

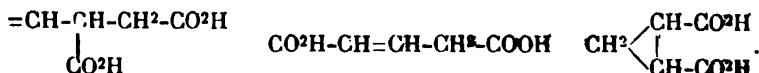
De ces faits, je crois que l'on peut tirer la conclusion suivante : 1° que jusqu'ici l'allène n'a pas été isolé; 2° que, les réactions normales ne permettant point d'obtenir ce carbure, il est possible qu'on ne puisse l'isoler, son édifice moléculaire étant trop instable.

Il est au reste remarquable que les deux savants qui croyaient avoir obtenu ce gaz étaient partis de corps qui normalement ne devaient pas le donner; en effet, c'est sur l'épichlorhydrine-β qu'avait opéré Hartenstein. Ce corps a pour formule :



et l'enlèvement des deux Cl, si cet enlèvement se faisait, ne pourrait donner, à moins de transposition moléculaire, qu'un corps à chaîne fermée. De même avec l'acide itaconique dont est parti Aarland, on ne pourrait obtenir l'allène. Si l'on admet, en effet,

pour cet acide, une des trois formules suivantes :



on voit que l'électrolyse conduirait soit à un corps à chaîne fermée, soit à un composé renfermant des carbones ne pouvant se saturer réciproquement.

N° 170. — Sur les caractères des diamines secondaires aromatiques renfermant un groupement éthylénique ; par M. Albert COLSON.

J'ai constaté que l'éthylènediphényldiamine de M. Hofmann n'a aucune action sur la phtaléine du phénol, tandis qu'elle réagit aisément sur le méthylorange (orangé n° 3, Poirrier).

Ce caractère est commun à plusieurs bases de la même famille, ainsi qu'il résulte de mes recherches sur l'éthylèneditolylldiamine et sur la butylènediphényldiamine.

Toutefois le caractère basique de ce genre de corps diminue notablement au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente. La formation des sels est en effet plus lente, et leur décomposition par l'eau plus facile et plus complète quand on passe de la base de M. Hofmann à la butylènediphényldiamine, si bien que l'action de cette dernière base sur le méthylorange est loin d'être instantanée.

Nous indiquerons plus bas une autre propriété caractéristique de ces diamines.

PRÉPARATION DES DIAMINES.

1° Éthylène-orthoditolylldiamine. — On chauffe un mélange d'orthotoluidine et de bromure d'éthylène. S'il y a un trop grand excès de toluidine, on l'enlève par distillation sous pression réduite ; mais en opérant avec 2 parties de toluidine pour une partie de bromure d'éthylène, il est inutile de chasser l'excès d'amine. En ajoutant une solution étendue d'acide bromhydrique, on dissout l'excès d'orthotoluidine, tandis que le bromhydrate de diamine reste presque intégralement.

Bromhydrate $\text{C}_8\text{H}_4(\text{AzHC}_7\text{H}_7)_2 \cdot 2\text{HBr}$. — Ce corps a l'aspect d'un solide blanc, cristallisé. Il est soluble dans 30 fois son poids d'eau bouillante, environ ; moins soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le décompose, ainsi que les alcalis.

Base. — L'ammoniaque, ajoutée à la solution aqueuse du brom-

hydrate, en sépare un corps solide cristallisé, blanc, soluble dans 7 parties d'éther, dans 10 ou 12 parties d'alcool froid, dans 300 parties d'eau bouillante. La solubilité de ce corps dans l'alcool et l'éther augmente notablement avec la température; sa saveur est peu prononcée.

Ce composé est l'éthylène-orthodiamine : il est, en effet, exempt de brome. En solution alcoolique, mais non en solution aqueuse, il réagit sur le méthylorange acidulé; enfin il se combine aux hydracides. Avec l'acide bromhydrique, on obtient un composé qui possède la même solubilité dans l'eau que le bromhydrate primitif, et qui, comme ce dernier, renferme une quantité de brome correspondant à la formule $C^2H^4(AzC^7H^8)^2 \cdot 2HBr$.

	Trouvé.	Théorie.
Br.....	40,0	39,8

Chlorhydrate. — L'acide chlorhydrique fournit de même un chlorhydrate $C^2H^4(AzC^7H^8)^2 \cdot 2HCl$:

	Trouvé.	Théorie.
Cl $\frac{0}{100}$	23,13	22,8

Ce sel est peu soluble dans l'eau, et possède une saveur amère.

Butylènediphényldiamine. — 10 grammes de dibromure isobutylénique (bouillant à 147-149°) sont dissous dans 40 grammes d'aniline et portés à l'ébullition pendant dix minutes; l'aniline en excès est chassée par distillation dans le vide; puis le bromhydrate d'aniline qui maintient la masse à l'état solide est enlevé par un lavage à l'eau froide. Il reste alors une masse visqueuse, insoluble dans l'eau, c'est la base butylénique souillée d'aniline.

Bromhydrate. — Pour purifier l'amine butylénique, on reprend la masse visqueuse précédente par une solution chaude et étendue d'acide bromhydrique; il se forme aussitôt des cristaux blancs que l'on jette sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau acidulée par le gaz bromhydrique. Ces cristaux répondent à la composition d'un bromhydrate de diphénylbutylènediamine $C^2H^8(AzHC^6H^5)^2 \cdot 2HBr$.

	Matière.	Trouvé.	Théorie.
Br.....	$\frac{87}{100}$ 0,238	39,2 %	39,75 %
C.....	0,270	47,02	47,70
H.....	"	5,63	5,48

Ce bromure commence à fondre vers 122°, en se décomposant; on peut élever la température à 130°, sans constater la fusion, si l'on opère rapidement. Il est soluble dans cinq fois son poids d'eau

bouillante et dans le double d'eau froide, environ. L'eau le décompose partiellement, si elle ne renferme pas un excès d'acide. Dans l'alcool, sa solubilité est deux fois plus grande que dans l'eau; elle est nulle dans l'éther.

Amine. — Les alcalis décomposent totalement le bromhydrate et en séparent une huile incolore, peu mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, d'une saveur amère et brûlante; elle est exempte de brome et se colore en brun dès qu'on la met en contact avec l'acide azotique même étendu; sa densité est voisine de 1.

Cette huile constitue la butylènediphényldiamine, car, par l'action de l'acide bromhydrique, elle régénère le bromure primitif. Son alcalinité n'est pas décelée par la phtaléine du phénol, mais est accusée par le méthylorange si l'on opère en solution alcoolique. Il est utile, pour faire cette réaction, de prendre du méthylorange dissous dans l'alcool acidulé. Ajoutons que l'action de la base sur le réactif coloré n'est pas instantanée.

Il semble donc général que : « une diamine secondaire aromatique, à groupement éthylénique, possède la propriété de ne pas agir sur la phtaléine du phénol, tandis que sa basicité est accusée par le méthylorange ».

Il existe un procédé qui permet de reconnaître si une base aromatique renferme ou non l'amidogène AzH^2 , de reconnaître, par exemple, si la réaction du bromure d'isobutylène sur l'aniline donne naissance à l'amine secondaire que je viens de décrire, ou à son isomère $C^4H^8(C^6H^4AzH^2)^2$, si, en d'autres termes, la liaison du butylène a eu lieu par l'azote ou par le noyau phénylique.

Traisons le chlorhydrate ou le bromhydrate de la base précédente par le nitrite de soude à 0°, nous obtenons un précipité jaune, fusible vers 90°. Ce précipité est soit un dérivé nitrosé, soit un dérivé azoïque; dans ce dernier cas, l'existence du groupe amidogène serait patent. Or, un tel dérivé azoïque, mis en contact avec des phénols en solution alcaline, donnerait des matières colorantes. Dans le cas présent, on ne produit pas de matières colorantes, le corps fusible à 90° est donc bien un dérivé nitrosé et non pas un azoïque; par suite, la base étudiée est bien une amine secondaire.

Chlorhydrate de butylènediphényldiamine $C^2H^4(AzHC^6H^5)^2HCl$. — Au contact de l'acide chlorhydrique, la diamine se dissout et donne par évaporation des cristaux mamelonnés blancs, qui bleussent à l'air, fondent à 98°, sont solubles dans 10 fois leur poids d'eau froide et paraissent altérables par l'eau, car ils ne se dépo-

sent que très lentement, et au bout de plusieurs heures d'une solution aqueuse sursaturée.

Acétate. — La base butylénique se dissout dans l'acide acétique et donne, par évaporation de l'acide, un corps visqueux, soluble dans l'eau et qui semble incristallisable.

Remarque. — L'action de l'aniline sur l'orthotoluidine donne aussi naissance à de petites quantités d'une résine brune, à odeur de naphtylamine brute. Cette résine fournit à son tour un bromure renfermant 34 à 34,7 0/0 de brome; le composé $C^6H^5AzC^6H^5.HBr$ exigerait : Br 35,05 0/0.

Ce bromure est immédiatement décomposable par l'eau, et sa présence communique un aspect cailleboté au précipité que donne par l'ammoniaque le bromhydrate de butylènediphényldiamine. Cet aspect cailleboté disparaît au bout de plusieurs heures.

N° 171. — Étude des alcools produits dans la fermentation de la glycérine par le bacillus butylicus. Formation d'alcool amylique normal; par Ed.-Charles MORIN.

Les conditions de culture du *bacillus butylicus* en présence de glycérine ont été déterminées par M. Fitz qui, en même temps, a examiné les produits formés. A côté des alcools éthylique, propylique normal et butylique normal déjà signalés, j'ai pu isoler de la fermentation l'alcool amylique normal produit également aux dépens de la glycérine. La culture du bacille a permis de constater la pureté du ferment employé, et la résistance de ses spores maintenues à l'état sec, le ferment originaire préparé par M. Fitz ayant été conservé depuis plus de quatre années.

Le développement de ces sporesensemencées dans le milieu propre à leur évolution rapide s'est manifesté au bout de quatre à cinq jours; bientôt la fermentation a acquis son intensité maxima; l'examen microscopique permet de suivre la culture dans sa marche.

Des ensemencements multipliés ont donné en peu de temps une récolte abondante de ferment; il était nécessaire, en effet, dans l'impossibilité matérielle où je me suis trouvé de stériliser complètement avec certitude des vases d'une capacité de 150 litres, d'ensemencer les liquides employés pour la fermentation avec une quantité considérable de ferment en pleine activité. Ce mode opératoire m'a confirmé que, dans ces conditions, la présence d'une masse énorme de *bacillus butylicus* en complet développement suffit à empêcher toute fermentation accessoire de se produire, l'activité de sa fermentation détruit les germes étrangers qui pour-

raient exister; ce rôle du bacillus butylicus n'est applicable que pour un milieu très propice à son développement.

La pureté du ferment ainsi employé a été constatée au cours des opérations. Dans ces conditions, il a été facile de soumettre, dans une série de sept fermentations de 150 litres chacune, 30 kilogrammes de glycérine à l'action du bacillus butylicus.

La glycérine employée était anhydre, capable de cristalliser entièrement par l'addition d'un germe.

Chaque fermentation a été opérée avec du bacille nouvellement cultivé; leur durée a varié de vingt-deux à vingt-six jours. Pendant ce temps, le bacille ne paraît pas avoir une action égale; au début, le dégagement gazeux est très abondant, puis, du dixième au douzième jour, il se produit un ralentissement marqué qui va en s'accusant davantage jusqu'à la fin de l'opération.

La température de 40° est la plus favorable à l'accomplissement rapide de la fermentation.

Les liquides fermentés, filtrés, sont distillés avec une colonne à fractionner Claudon-Morin; ils fournissent dans les premières portions tous les alcools. Ceux-ci, soumis à une seconde distillation, puis séchés sur le carbonate de potassium, fournissent un poids de 3028 grammes d'alcools bruts, soit 10 0/0 du poids de la glycérine employée.

Soumis à la distillation fractionnée, ils se séparent en :

		Soit % de glycérine.
Alcool éthylique.....	384 ^{gr}	1,28
Alcool propylique normal.....	482	1,61
Alcool butylique normal.....	2027	6,76
Alcool amylique normal.....	131	0,44
Résidu	4	

L'alcool amylique normal obtenu bout à 137-138° et fournit un iodure bouillant à 154°.

L'analyse de l'alcool fournit les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O.
	I.	II.	
C %	67,31	67,53	68,18
H %	13,74	13,91	13,64
O % par différence...	18,89	18,56	18,18

La densité de vapeur prise avec l'appareil de Meyer donne pour l'alcool :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹⁰ O.
I.	2,95	3,04
II.	3,03	,

Pour l'iodure, la densité de vapeur est :

Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{11}I$.
6,82	6,85

L'indice de réfraction pour l'alcool bouillant à 137-138° de 1,414 à 13°, 5 pour la raie du sodium. M. Rühlmann indique pour la raie A 1,4060 à 10°; raie H 1,4238 à 10°.

Soumis à l'oxydation, l'alcool bouillant à 137-138° a donné un acide distillant de 183° à 185°, possédant l'odeur caractéristique de l'acide valérique. Ce point d'ébullition correspond à celui de l'acide valérique normal.

Le sel d'argent a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^9O^2Ag$.
Ag % I.....	51,73	51,67 %
" II.....	51,88	»

Ces résultats permettent de conclure à l'identité du corps bouillant à 137-138° avec l'alcool amylique normal.

La fermentation de la glycérine par le bacillus butylicus fournit donc une série d'alcools normaux; c'est un phénomène propre à ce bacille, qui le caractérise d'une façon toute spéciale.

N° 172. — Sur un nouvel appareil pour la distillation fractionnée dans les laboratoires; par MM. Edouard CLAUDON et Ed.-Charles MORIN.

Lorsque dans un laboratoire on est amené à fractionner une quantité un peu considérable de liquide, une centaine de litres, par exemple, l'emploi de la colonne LeBel-Henninger demande un temps très long. Nous avons été conduits dans nos recherches sur les fermentations à construire un appareil nous permettant d'abréger les opérations. Dans le but d'en étendre l'emploi au fractionnement des liquides attaquant le caoutchouc ou à points d'ébullition très élevés, nous avons fait établir notre appareil en cuivre rouge brasé, avec joints entièrement métalliques.

L'ensemble de l'appareil (*fig. 1*) se compose d'un fourneau A, d'une chaudière B, de la colonne C, d'un émousseur analyseur D, du réfrigérant E et d'appareils accessoires : manomètre K, éprouvette jauge F. etc.

Le fourneau A, en tôle, porte deux rampes circulaires de brûleurs ayant chacune une entrée indépendante pour faciliter le réglage.

La chaudière B est munie d'un robinet de vidange M, d'un ni-

veau L, d'une ouverture de remplissage N, sur laquelle peut s'adapter un entonnoir de cuivre de forme spéciale O, d'un presse-étoupe K pour le manomètre. Le fond de la chaudière est légèrement incliné vers le robinet de vidange de façon à ce qu'elle puisse

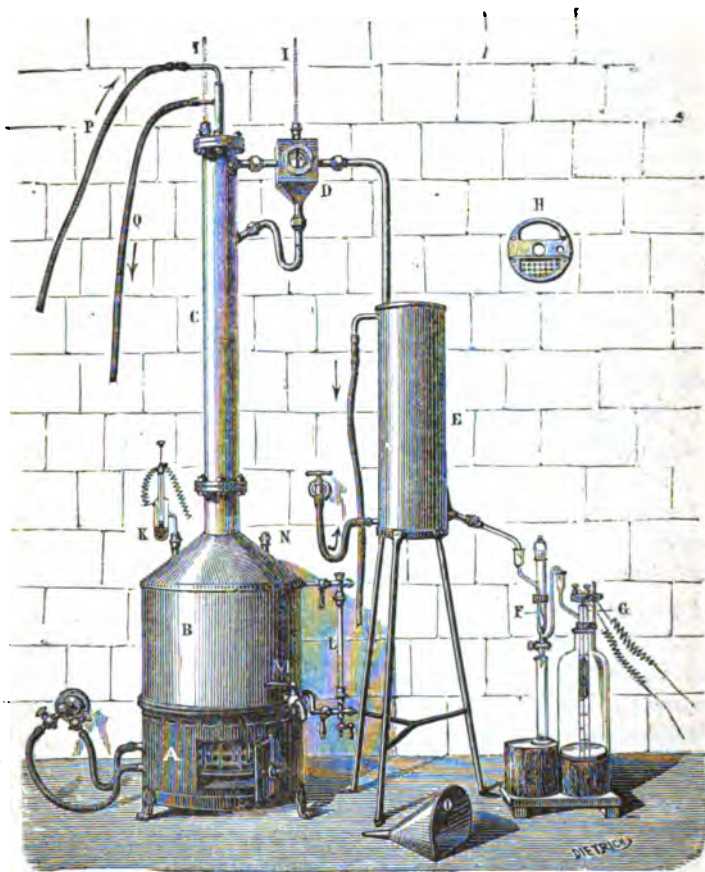


Fig. 1.

Colonne à fractionner Edouard Claudon et Ed.-Charles Morin,
construite par Wiesnegg. Paris.

être vidée complètement. Le niveau est muni de deux robinets d'arrêt, de tampons de nettoyage et d'un petit robinet de vidange; le tube serré par deux presse-étoupe peut facilement être changé.

La colonne C se compose d'une enveloppe extérieure renfermant dix plateaux analogues à ceux des colonnes industrielles à

rectifier l'alcool. La figure 1 donne en H le plan de l'un de ces plateaux. Le barbotage se fait soit sur des toiles métalliques, soit sur des lames de cuivre mince percées de trous, qu'il est facile de changer.

Un tube à circulation d'eau traverse la colonne et permet de faire varier la condensation de manière à ce que le barbotage puisse se faire dans de bonnes conditions quel que soit le point d'ébullition. Tous les plateaux peuvent se démonter facilement pour permettre un nettoyage complet.

La colonne porte à sa partie supérieure un thermomètre serré par un presse-étoupe.

L'émousseur-analyseur D a pour but le retour à la colonne des mousses qui se produisent souvent au commencement de la distillation des moûts fermentés; il augmente également la puissance de l'appareil par son rôle d'analyseur, et enfin son thermomètre, à l'abri de la surchauffe, donne des indications plus exactes que celui de la colonne.

Le réfrigérant E, ne présente rien de particulier.

Appareils accessoires. — Ils se composent d'une éprouvette-jauge et d'avertisseurs. Ces derniers, reliés à une sonnerie, sont indispensables lorsque l'on veut pouvoir se livrer avec sécurité à d'autres opérations dans le laboratoire et ne pas s'astreindre à une surveillance incessante de la colonne.

La figure 2 donne le détail du manomètre avertisseur représenté en K dans la figure d'ensemble. La pièce de cuivre *b* donne passage à une tige *c* terminée par un fil de platine; une vis de serrage *d* permet de la fixer à une distance variable du mercure. La borne *e* communique métalliquement avec la pièce *b*, la borne *f* est au contraire isolée; elle est reliée par un fil *g* à la boucle d'un fil de platine *a* qui traverse le verre et est en communication permanente avec le mercure du manomètre.

Quand on commence à chauffer la chaudière, on abaisse la tige de façon à ce que son extrémité soit à un millimètre ou deux du niveau du mercure; on est alors averti dès que la colonne se remplit de vapeur et l'on peut régler le gaz et l'eau. Lorsque les réglages sont effectués et que l'appareil a pris son régime normal, on fixe l'extrémité inférieure de la tige *c* à quelques millimètres du niveau qu'occupe alors le mercure dans le tube du manomètre, on est ainsi prévenu dès que, par suite de l'élévation de la température de la vapeur du mélange qui distille ou d'un changement dans la pression du gaz, il faut modifier les réglages.

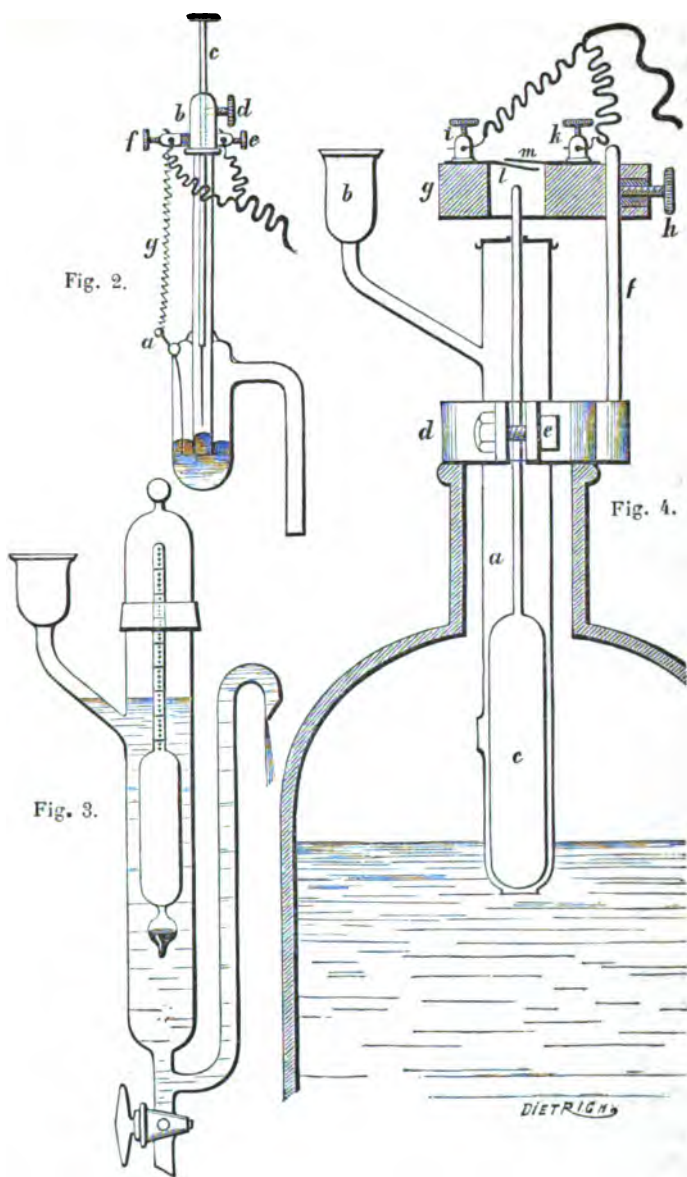


Fig. 2, 3 et 4.

2, manomètre avertisseur; 3, éprouvette-jauge; 4, appareil avertisseur de flacon plein.

en détail dans la figure 3: elle permet d'observer constamment la densité du liquide condensé, et de prendre des échantillons par son robinet inférieur; elle donne enfin beaucoup de facilité pour changer les flacons où l'on recueille.

En G de la figure d'ensemble est représenté un avertisseur de flacon plein. Il est formé d'un tube de verre *a* (fig. 4), percé d'une ouverture à la partie inférieure et d'une ouverture latérale. Le

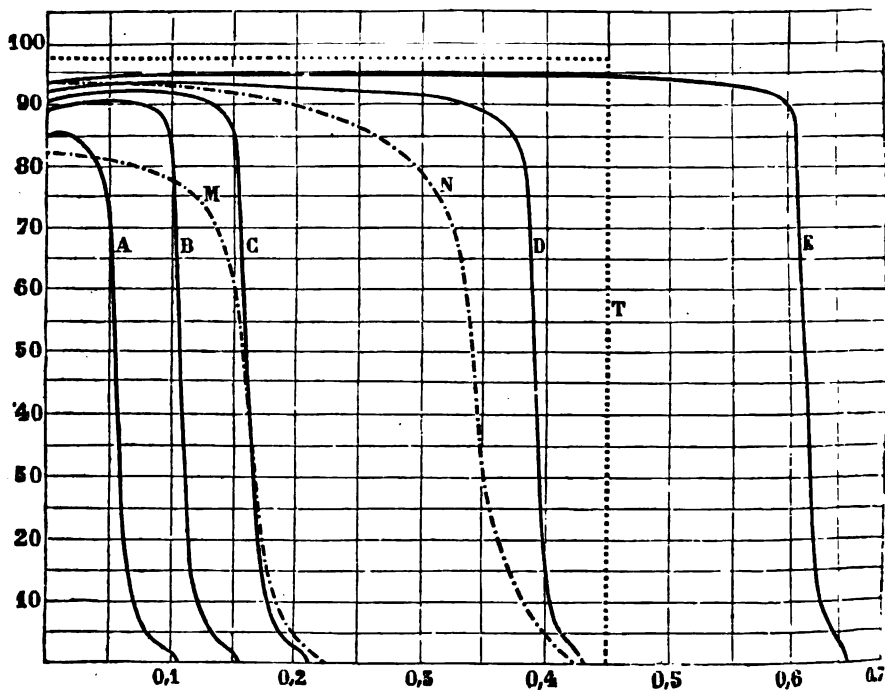


Fig. 5.

Courbes représentatives des distillations des mélanges d'eau et d'alcool à divers degrés : 1° appareil Ed. Claudon et Ed.-Ch. Morin, courbes A, B, C, D, E; 2° appareil Savalle, courbes M et N; 3° courbe théorique.

liquide de l'éprouvette-jauge arrive par l'entonnoir *b*. Ce tube renferme un flotteur *c* en verre mince; une pièce *d* en bois ou ébonite, serrée par deux petits boulons *e*, porte une tige de cuivre *f* sur laquelle une seconde pièce *g* peut être fixée par une vis de pression *h*. L'extrémité du flotteur, lorsque le flacon est plein, vient déterminer le contact de deux lames minces de platine *l* et *m* que les bornes *i* et *k* mettent en communication avec la sonnerie.

Les boulons *e* et la vis de pression *h* permettent de régler suivant la grandeur du flacon le moment où l'on doit être averti qu'il convient de changer de récipient.

On peut ajouter à ces appareils un thermomètre avertisseur dans la tige duquel un fil de platine est mobile, à peu près comme dans le manomètre précédent la tige de cuivre *e*.

Ces différents avertisseurs peuvent être reliés à un tableau ; cette installation rend de grands services lorsque plusieurs appareils fonctionnent simultanément.

Pour obtenir un bon fonctionnement avec cet appareil, il importe de commencer à distiller lentement, pour permettre aux plateaux de se charger de liquide, et de déterminer une condensation suffisante par le courant d'eau pour que le barbotage soit énergique ; on augmente ensuite progressivement le gaz jusqu'à ce qu'on ait atteint le débit normal. Ce débit varie avec la nature des liquides, leur chaleur latente, etc... Pour un mélange d'eau et d'alcool, il ne dépasse guère 4 à 5 litres à l'heure ; avec un mélange d'alcools butylique et amylique, on atteint au contraire facilement un débit de 9 litres. On peut conserver la circulation de l'eau dans la colonne jusqu'à 110 ou 115° ; au delà, il convient généralement de la supprimer (sauf pour les liquides à faible chaleur latente) ; du reste, le manomètre donne des indications suffisantes pour régler la marche. La pression ne doit guère dépasser 3 ou 4 centimètres de mercure.

Cet appareil nous a permis de fractionner, sans de trop pénibles manipulations, plusieurs centaines de litres de fusel-oils, de préparer plusieurs kilogrammes d'alcool butylique normal par fermentation, d'extraire et de doser les alcools supérieurs dans les eaux-de-vie, etc... Il se prête facilement aussi à la distillation des pétroles, benzines, anilines et en général de tous les corps qui n'attaquent pas sensiblement le cuivre et qu'il est souvent difficile ou dangereux de distiller dans des appareils de verre.

Du reste, comme nous l'avons fait précédemment pour d'autres appareils (1), nous nous sommes servis pour comparer cette colonne avec la colonne Le Bel-Henninger de mélanges d'eau et d'alcool à divers degrés.

Lorsqu'on fractionne un pareil mélange, le titre du produit qui passe à la distillation diminue d'abord très lentement ; puis, lorsque le liquide de la chaudière est suffisamment appauvri, ce titre tombe brusquement jusqu'à 7 ou 8° pour diminuer ensuite

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 42, p. 613.

plus lentement jusqu'à 0°. Si l'on traduit graphiquement les résultats d'une de ces expériences, en prenant à un instant quelconque pour abscisse le volume distillé, et pour ordonnée le titre de l'alcool qui passe à ce moment, on obtient une courbe dont l'aspect rend bien compte du fonctionnement de l'appareil. En effet, avec un appareil parfait, le titre se maintiendrait à 97°,5 (mélange limite) jusqu'à ce que tout l'alcool ait distillé : la courbe serait composée de deux lignes droites T (fig. 5). Plus l'appareil employé est parfait, plus la courbe se rapproche de cette courbe théorique. Avec un appareil imparfait, au contraire, la première partie de la courbe s'incline, les raccordements avec la chute brusque prennent de plus grands rayons. La figure 5 représente ces courbes pour notre colonne avec de l'alcool à 5, 10, 15, 25, 57° (courbes A à E) et pour l'appareil d'essai de M. Sovielle (10 plateaux), courbes M et N. Les courbes que donne la colonne Le Bel-Henninger à 15 boules coïncident presque avec celles de notre appareil et n'ont pu pour ce motif être tracées sur la figure.

L'aspect des courbes et le parallélisme qu'elles affectent pour le même appareil montrent que l'on comparera facilement les diverses expériences en donnant le titre maximum de l'alcool produit, et la fraction du volume primitif où tout l'alcool a passé. Avec un appareil parfait, si h est le titre primitif, v , le volume où tout l'alcool a passé, la fraction $\frac{v}{h} = \text{constante} = 1,025$, quel que soit le titre primitif (1). En pratique, ce coefficient varie pour un même appareil suivant le titre primitif, mais beaucoup moins que le volume v , surtout quand l'alcool employé n'est pas trop faible.

On peut remarquer que la fraction $\frac{h}{v}$ représente le titre moyen de tout le liquide distillé.

Les tableaux suivants montrent la presque identité des résultats obtenus avec notre colonne et la colonne Le Bel-Henninger à 15 boules.

(1) En effet s'il n'y avait pas de mélange limite, tout l'alcool passerait à 100°. Si le titre primitif est 50 %, par exemple, 1 litre contient 0^m,500 d'alcool absolu; tout l'alcool passerait en 0,500, et on aurait $v = 500$ d'où $\frac{v}{h} = \frac{0,500}{0,500} = 1$.

A cause du mélange limite, l'alcool distillerait à 97°,5 : tout l'alcool passerait

$$\text{en } 0,500 \times \frac{100}{97,5} \text{ d'où } \frac{v}{h} = \frac{0,500 \times \frac{100}{97,5}}{0,500} = 1,025.$$

TATNE PRIMITIF.	TATNE MAXIMUM.	VOLUME V .	COEFFICIENT $\alpha = \frac{v}{h}$.	TATNE MOYEN.
4.74	86.5	0.108	2.27	43.9
9.77	91.0	0.158	1.61	61.8
15.00	91.3	0.220	1.46	68.1
35.18	92.8	0.420	1.19	84.0
57.63	94.1	0.650	1.12	88.6

TITRE PRIMITIF.	TITRE MAXIMUM.	VOLUME v .	COEFFICIENT $\alpha = \frac{v}{h}$.	TITRE MOYEN.
6.0	87.1	0.12	2.00	50.0
13.5	92.0	0.21	1.52	65.7
27.0	92.9	0.33	1.30	76.9
56.1	94.1	0.63	1.12	89.2

	Titre primitif.	Titre maximum.	Coefficient $\alpha = \frac{v}{A}$.
Appareil d'essai 10 plateaux (Sovielle)...	11 ⁰	82	1,87
" " " 	31	92.5	1,30
Colonne Le Bel-Henninger, 25 boules...	40	96	1,07
Appareil Winssinger.....	12	81	2,33
" " " 	36	88	1,66

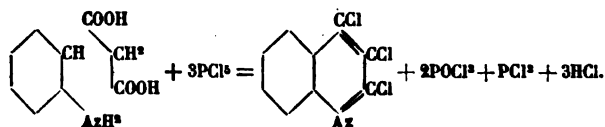
ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

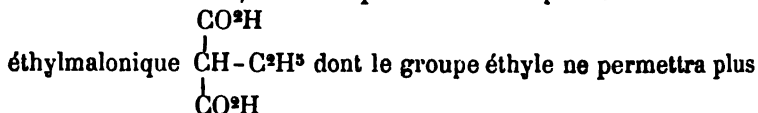
Recherches dans la série de la quinoléine; L. RÜGHEIMER et C.-G. SCHRAMM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1235). — Il résulte de travaux déjà publiés (*Bull.* t. 44, p. 554, 555; t. 46, p. 360, 460), que l'action du perchlorure de phos-

phore, sur le malonate acide d'aniline, donne une quinoléine trichlorée; sur le sel correspondant de paratoluidine, une paratoluquinoléine trichlorée, et sur celui d'orthotoluidine, une dichloroxy-orthotoluquinoléine. Nous savons depuis longtemps que dans les quinoléines trichlorées, qui prennent ainsi naissance, deux atomes de chlore occupent dans le noyau pyridique les deux positions α et γ ; dans les dérivés à la fois dichlorés et hydroxylés, un chlore occupe la position α et l'oxyhydrile la position γ . Le travail qui suit a pour but de fixer la place du dernier atome de chlore.

Les auteurs pensaient depuis longtemps qu'il devait être à la position β et qu'il se plaçait là par substitution avec l'un des hydrogènes du groupe méthylène de l'acide malonique :



Pour s'en assurer, ils ont répété la même opération sur l'acide



la substitution chlorée, et ils se sont assurés qu'il se produisait dans ces conditions un dérivé seulement une fois chloré et une fois hydroxylé dans les positions α et γ ; le chlore ayant disparu dans la position β , il y a beaucoup de probabilité pour qu'il occupât cette position dans le cas de l'acide malonique.

L' α -chloro- β -éthyl- γ -oxyquinoléine cristallise de sa dissolution dans l'alcool en aiguilles incolores, qui fondent à 284° en brunissant.

Une fois l'action du perchlorure de phosphore terminée, on chasse la benzine par distillation, et on ajoute de l'eau et un excès de carbonate de sodium. La solution limpide, précipitée par l'acide chlorhydrique, fournit le dérivé quinoléique; mais il y a aussi une partie insoluble dans le carbonate de sodium qui, par cristallisation dans la ligroïne donne de petits cristaux incolores, de formule $\text{C}^{17}\text{H}^{17}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Cl}$, possédant une forte odeur de carbylamine. C'est sans doute un produit d'addition de phénylcarbylamine et d' α -chloroxybutyranilide, provenant tous les deux de la décomposition de l' α -dichlorobutyranilide par le carbonate de soude. La formation de ce corps par l'action du chlorure phosphorique sur l'éthylmalonate d'aniline est tout à fait parallèle à celle de dichloracétanilide

et de dichloracétoluide, observée par Rügheimer et Hofmann dans l'action du même chlorure phosphorique sur les malonates d'aniline et de toluidine.

Les auteurs ont aussi fait agir le chlorure de phosphore sur l'éthylmalonate d'orthotoluidine ; ils ont obtenu l' α -chloro- β -éthyl- γ -oxy-orthotoluquinoléine, qui fond à 225-226°, pendant qu'un corps semblable à celui dont nous venons de parler, et fondant à 104-106°, prenait ainsi naissance.

L. BV.

Préparation de dérivés de la quinoléine à l'aide de diacétones ; C. BEYER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1767). —

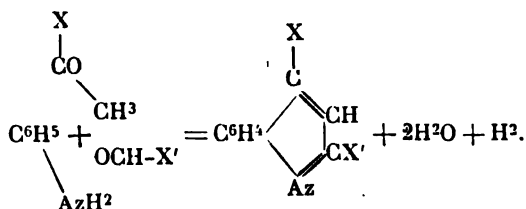
L'auteur a décrit un procédé de synthèse des bases quinoléiques par l'action, sur l'aniline des produits de condensation des aldéhydes et des acétones préparés à l'aide du gaz chlorhydrique sec.

L'aniline, l'aldéhyde formique et l'acétone ont fourni la cincho-lépidine ;

L'aniline, l'aldéhyde ordinaire et l'acétone, l' α - γ -diméthylquinoléine ;

L'aniline, l'aldéhyde et l'acétophénone, l' α -méthyl- γ -phénylquinoléine.

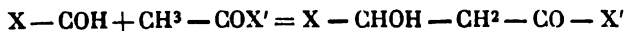
Le mécanisme de la réaction peut se représenter par l'équation :



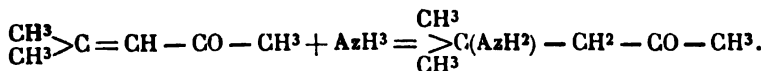
On sait que le produit de la condensation de l'aldéhyde et de l'acétone est l'acétone non saturée :



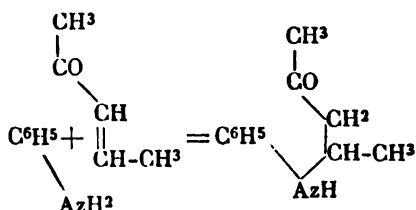
Claisen a montré que la réaction se faisait en donnant naissance à des produits secondaires chlorés :



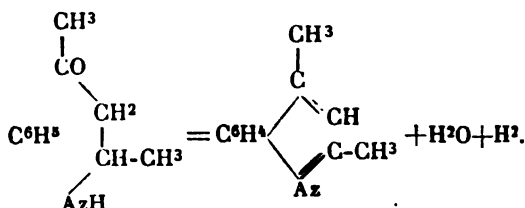
On sait que l'ammoniaque réagit sur l'oxyde de mésityle en donnant la diacétonamine :



L'auteur suppose que de même l'aniline réagit sur la diacétone non saturée :



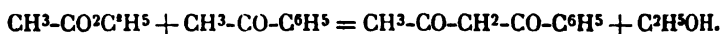
Ce dernier corps perdant de l'eau et de l'hydrogène peut donner dans le cas de l'aldéhyde et de l'acétone ordinaire, l' α - γ -diméthyl-quinoléine ou γ -méthylquinaldine :



L'auteur a élargi sa méthode en essayant l'emploi des diacétones saturées, du type de celle découverte par Combes :

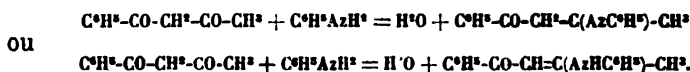


Il est parti de la benzoylacétone $\text{C}^6\text{H}^5-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}^3$. Claisen la préparait par l'acétone et l'éther benzoïque ; il a préféré employer l'éther acétique et l'acétophénone :



Quand on chauffe 1 molécule de ce corps avec 1 molécule d'aniline au bain d'huile à 150°, il se dégage de la vapeur d'eau, et on peut extraire du résidu, en le faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool étendu, un corps blanc jaunâtre, fondant à 110°.

La réaction est la suivante :



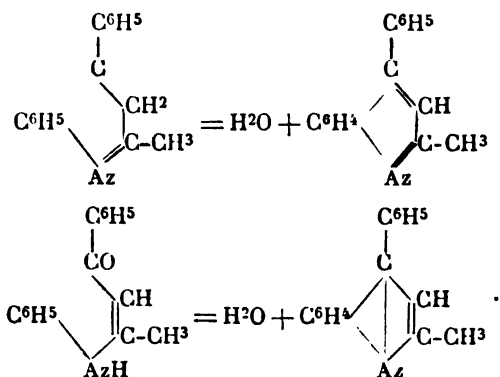
Dans tous les cas, le corps est une anilide de la diacétone.

γ -Phénylquinaldine. — Si l'on dissout cette anilide dans l'acide sulfurique concentré et qu'on chauffe le tout au bain-marie, il arrive un moment où une prise d'essai ne précipite plus par l'eau. A ce moment, on verse le tout dans vingt fois son volume d'eau mélangée de g'ace. On se débarrasse par le filtre de quelques

légers flocons et l'on a un liquide limpide doué d'une fluorescence bleue. On concentre la solution; il se précipite des aiguilles blanches qui sont le sulfate de la base.

Si l'on ajoute à la solution de l'ammoniaque, il se précipite une base en flocons blancs; après lavage et séchage, on la fait recristalliser dans l'éther. On a une substance qui fond à 100°.

La formation de cette base en partant de l'anilide s'exprime des deux manières suivantes, selon que l'on admet l'une ou l'autre des deux formules possibles pour l'anilide :



Le dibenzoylméthane $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$ ne donne pas d'anilide aussi facilement que la benzoylacétone; mais, chauffé avec l'acide sulfurique et l'aniline, il donne l' α - γ -diphénylquinoléine dont les cristaux fondent à 112°. Cette base donne un chromate et un chloroplatinate très solubles.

L. BV.

Dérivés de l'acide α -quinoléinedisulfonique ; W. LA COSTE et F. VALEUR (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1820). —

Quand on fond avec cinq fois son poids d'alcali caustique l' α -quinoléinedisulfonate de potassium, il donne l' α -dioxyquinoléine. Le mélange commence à devenir liquide à 160°; il brunit à partir de 200°. Il faut élever la température jusqu'à 260°; on l'y maintient quelque temps, puis on laisse refroidir. Cela fait, on verse le tout dans suffisamment d'eau pour que la liqueur alcaline puisse être filtrée. La filtration accomplie, la solution brune est décomposée par l'acide sulfurique étendu, puis au bout de quelque temps on neutralise l'acide sulfurique par le carbonate de sodium. La base se précipite alors en flocons, qu'on peut extraire par agitation avec l'éther; par évaporation du dissolvant, on obtient la base sous la forme de petits prismes incolores, solubles dans l'éther, l'alcool et

les acides, très peu solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone, et totalement insolubles dans l'eau et les alcalis. L' α -dioxiquinoléine fond à 130-136°.

Chlorhydrate d' α -dioxiquinoléine $C^9H^5Az(OH)^2HCl + H^2O$. — On l'obtient par agitation avec l'acide chlorhydrique d'une solution étherée de dioxiquinoléine. On évapore ensuite au bain-marie la solution du chlorhydrate. Ce sel est soluble dans l'eau, ne l'est pas dans l'alcool fort, ni dans les acides, pas plus que dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Il fond à 254-256° en se décomposant.

Chloroplatinate $[C^9H^5Az(OH)^2HCl]^2PtCl^4 + 2H^2O$. — S'obtient par le mélange de la solution du chlorhydrate avec celle du chlorure de platine. A l'ébullition, il est réduit et il se dépose du platine métallique.

Le *picate* est en fines aiguilles jaunes, fusibles à 227-237° avec décomposition partielle.

Dibenzoyl- α -dioxiquinoléine $C^9H^5Az(OC^7H^5O)^2$. — Ce corps s'obtient en traitant le chlorhydrate desséché par le chlorure de benzoyle au réfrigérant ascendant. On traite le produit par la soude étendue, on lave à l'eau froide qui dissout le benzoate de sodium et on fait cristalliser dans l'alcool. Il fond à 130-134°.

Monacétyl- α -dioxiquinoléine. — Se prépare en chauffant le chlorhydrate en tube scellé avec un excès de chlorure d'acétyle à la température de 180°. Ce corps fond à 115-117°.

Monométhyl- α -dioxiquinoléine. — S'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur l' α -dioxiquinoléine. Traité par HCl, il donne un chlorhydrate, qui fond à 255-259° en se décomposant partiellement.

Le chloroplatinate se prépare de la manière habituelle.

Diméthyl- α -dioxiquinoléine $C^9H^5Az(OCH^3)^2$. — S'obtient en ajoutant à l'iodure de méthyle de l'alcool méthylique et opérant comme pour faire le dérivé monométhylé.

L'auteur décrit ensuite des chlorhydrates, chloroplatinates et picates de la diméthyl- α -dioxiquinoléine.

L. BV.

Le Gerant : G. MASSON.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOMES XLVII ET XLVIII, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1887, 1 ET 2.)

A

- ABRAHALL (J.). Anhydride phénylsulfonique, 2, 293.
 ADAM (P.). Rech. synthét. sur quelques dér. du diphenyle, 1, 686. — Action de divers chlorures organ. sur le diphenyle, en prés. de Al^3Cl^3 , 1, 738.
 AHRENS (F.). Sur la spartéine, 2, 605.
 ALESSI (A.). Acide peroxybenzoïque dibromé, 1, 62.
 ALEXEYEFF (P.). Notice nécrologique sur A.-M. Boutlerow, 2, V-X.
 ALIAMET. Nouv. réactif des sels de cuivre, 1, 754.
 ALIBÉGOFF (G.). Sur les composés de l'uranium avec l'oxygène et le soufre, et sur le dosage de cet élément, 1, 171. — Sur les combinaisons de l'uranium, 1, 397. — Séparation de l'urane d'avec les terres alcalines et les alcalis; son dosage, 1, 462.
 ALLAIN-LECANU (J.). Acide paraphénolsulfonique, 1, 517. — Etude chimique et thermique des acides phénolsulfuriques. Acide paraphénolsulfurique, 1, 879.
 ALLARY (E.). Régénérat. des acides résidus de la fabricat. du coton-poudre, 1, 102.
 ALTAR (S.). Oxydat. des pyridines trialkylées symétr., 1, 827.
 AMSEL (H.) et A.-W. HOFMANN. Sur une benzylamine amidée, 1, 252.
 ANDRÉ (G.). Voy. BERTHELOT.
 ANDRESEN (M.). Sur la safranine et le bleu méthylène, 1, 466.
 ANNAHEIM (J.). Naphtylènediamines substituées, 2, 416.
 ANSCHÜTZ (R.). Format. du chlorure d'éthylloxalyle, 1, 58.
 ANSCHÜTZ (R.) et W. BERNS. Acide phénylacétique et désoxybenzoïne, 2, 527.
 ANSCHÜTZ (R.) et J.-W. LEATHER. Sur l'acide pipitzahoiqne, 1, 792.

- ANSCHÜTZ (R.) et E. ROMIG. Action de l'acide nitrique sur le diphenyl-éthane dissymétrique, 1, 412.
 ANTRICK (O.). Méthode pour rechercher la pureté du chlorhydrate de cocaïne, 2, 450.
 ARNAUD (A.). Sur la carotine, 2, 2, 64.
 ASCHAN (O.). Sur l'acide phthalamique libre, 1, 272. — Action du sulfo-cyanate d'ammonium et du sulfo-cyanate de potassium sur l'acide orthophtalique, 1, 273. — Action du chlorure de chloracétyle sur l'orthoamidophénol, 2, 539.
 AUBEL (E. VAN). Voy. W. SPRING.
 AUBIN (C.). Voy. C. GRAEBE.
 AUGER (V.). Action de l'œnanthol et du chlorure d'œnanthyle sur la diméthylaniline, en prés. de $ZnCl^2$, 1, 42. — Action de la benzine sur le chlorure de succinyle en prés. de chlorure d'aluminium, 1, 658.
 AUTENRIETH (W.). Sur un dér. de la diméthylènedisulfone, 2, 149.

B

- BACH (E.). Voy. R. LEUCKART.
 BAEYER (A.). Polymérisat. de l'ac. propargylique, 1, 59. — Point de fusion de la phloroglucine, 1, 519. — Produit de condensat. du pyrrol avec l'acétone, 1, 640.
 BALBIANO (L.). Sur la camphophénylhydrazine, 1, 71.
 BAMBERGER (E.). Action d'une température élevée sur les éthers des phénols, 1, 425. — Nouv. synthèses de la guanilylurée, 1, 770. — Sur l'éthylure de spartéine, 1, 939. — Sur les nitriles aromatiques, 2, 542.
 BAMBERGER (E.) et O. BÖCKMANN. Action du sodium sur une solution alcoolique de β -naphtonitrile, 2, 544. — Sur l'aldéhyde β -naphtoiqne, 2, 570.

- BAMBERGER (E.)** et **W. LODTER**. Action du sodium et de l'alcool sur l' α -naphtonitrile, le benzonitrile et le tolunitrile, **2**, 543.
- BAMBERGER (E.)** et **M. PHILIP**. Sur le pyrène, **1**, 348. — Sur la constitution de l'acide naphthalique, **1**, 795. — Constitut. du pyrène, **1**, 798.
- BANDROWSKI (F.-X.)**. Sur la présence d'alcaloïdes dans le pétrole de Galicie, **2**, 603.
- BANNOW (A.)**. Sur l'ac. butyrique pur, **1**, 766.
- BARATAEFF (S.)** et **A. SAYTZEFF**. Action de l'iode d'éthyle et du zinc sur le diéthylcarbonyle; synthèse du triéthylcarbinol, **1**, 570. — Action d'un mélange d'iode d'allyle, d'iode d'éthyle et de zinc sur l'oxalate d'éthyle, **2**, 352. — Sur l'acide méthoxydiallylacétique et ses sels, **2**, 366.
- BARBIER (Ph.)** et **L. VIGNON**. Recherches sur la phénosafranine, **2**, 338. — Nouv. mode de format. des safranines substituées, **2**, 636, 771.
- BARR (A.)**. Action de la chaleur sur quelques urées substituées de la série aromatique, **1**, 331. — Action de la phénylhydrazine sur les nitro-phénols, **2**, 407.
- BARTOLI (A.)** et **G. PAPASOGLI**. Sur la synthèse par l'électrolyse de quelques dérivés de l'oxydation incomplète du melloène, **1**, 594. — Action des hypochlorites alcalins sur diverses espèces de charbon, **1**, 595.
- BAUER (F.)**. Voy. **K. ELBS**.
- BAUER (H.)**. Voy. **W. STAEDEL**.
- BAUMANN (E.)**. Méthode de prépar. des éthers benzoïques, **1**, 427. — Combinais. des aldehydes et des acétones avec les mercaptans, **1**, 520. — Sur les disulfones, **1**, 523.
- BAUMANN (E.)**. Voy. **R. ESCALES**.
- BAUMANN (J.)**. Action des amines sur l'acide éthylène-dibenzoylorthocarbonique, **2**, 406.
- BAYER (F.)** et **C. DUISBERG**. Sur un nouv. acide monosulfoné de la β -naphtylamine, **2**, 571.
- BECK (P.)**. Voy. **W. WILL**.
- BECKMANN (E.)**. Contribut. à l'étude des combinais. isonitrosées, **2**, 357.
- BÉHAL (A.)**. Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde caprylique, **1**, 3. — Caprylidène, carbure acétylénique; son hydratation. Constitut. de l'aldéhyde caprylique, **1**, 33. — Aldoxime caprylique et acétoxime méthylhexylique, **1**, 163, 290. — Préparat. de l'iode d'allyle. Format. d'alcool allylique, **1**, 843, 875. — Sur l'hydratation du diallyle, **2**, 43. — Nouveau carbure acétylénique substitué, l'éthylpropylacétylène; son hydratation, **2**, 216, 649. — Isomérisie du caprylidène du caprylène avec le caprylidène de l'aldéhyde caprylique, **2**, 674, 701. — Sur l'allène, **2**, 770, 788.
- BEHLA (G.)**. Sur les produits de substitution des acides anthracène-carboniques, et sur l'action de l'oxychlorure de carbone sur le dihydruure d'anthracène, **2**, 424.
- BEHREND (R.)**. Action de l'éther acétylacétique sur les urées substituées, **1**, 196. — Nouv. mode de format. des acides dibromo- et dichloro-barbituriques, **1**, 501.
- BEHRENS (Th.-H.)**. Méthode d'analyse microchimique des minéraux, **2**, 332.
- BENCKISER (Th.)**. Voy. **R. NIETZKI**.
- BENDER (G.)**. Sur les éthers carboniques, **1**, 124. — Sur les produits de substitution chlorazotés, **1**, 133. — Sur le sulfocyanate de bismuth, **1**, 947. — Non-existence du persulfure de chrome, **1**, 948. — Ethers carboniques, **1**, 968.
- BENDER (F.)** et **G. SCHULTZ**. Sur le diamidostilbène et l'acide diamidostilbène-disulfonique, **2**, 191.
- BÉRARD (E.-P.)**. Notice biographique sur Félix Leblanc, **1**, I-XI.
- BERG (A.)**. Sur les chromo-iodates, **2**, 653.
- BERGAMI (O.)**. Sur la garence du Caucase, **2**, 757.
- BERGAMI (O.)**. Voy. **C. LIEBERMANN**.
- BERGREEN (H.)**. Sur les dérivés isonitrosés, **1**, 964.
- BERLINERBLAU (J.)**. Indol au moyen de l'éther bichloré et de l'ammon., **2**, 565.
- BERLINERBLAU (J.)** et **H. POLIKIEV**. Sur les produits intermédiaires qui prennent naissance dans l'action de l'éther bichloré sur les amines arom., **2**, 567.
- BERNS (W.)**. Voy. **R. ANSCHÜTZ**.
- BERNTSEN (A.)**. Nouv. synthèse de la thiodiphénylamine, **1**, 343. — Sur la format. pyrogénée de la phénazine, **1**, 380. — Sur la constitution des safranines, **1**, 434. — Sur un nouveau chromogène, la phénazoxine, **2**, 323.
- BERNTSEN (A.)** et **A. GOSKE**. Sur les oranges monométhylque et monométhylque, et sur leur transformation en thionines diméthylque et diéthylque, **2**, 561.
- BERNTSEN (A.)** et **H. METTEGANG**. Sur quelques réactions de l'acide quinoléique, **2**, 326.
- BERNTSEN (A.)** et **H. SCHWEITZER**. La phénazine (azophénylène) considérée comme substance-mère de mat. colorantes, **1**, 703.

- BERNTSEN (A.) et A. SEMPER. Constitut. du juglon et sa synthèse au moyen de la naphthaline, **2**, 312.
- BERTHELOT. Rech. sur le sulfure d'antimoine, **1**, 14. — Rech. thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens, **1**, 838. — Rech. sur les phosphates, **1**, 853. — Sur le phosphate ammoniaco-magnésien, **1**, 859. — Rech. sur le drainage, **2**, 678. — Fixat. directe de l'azote gazeux de l'atmosphère par les terres végétales, **2**, 684. — Fixat. directe de l'azote atmosphér. par la terre végétale, en prés. des végétaux, **2**, 688. — Graduat. des tubes destinés aux mesures gazométriques, **2**, 696.
- BERTHELOT et G. ANDRÉ. Sur la format. de l'ac. oxalique dans les végétaux, **1**, 24. — Sur une relation entre la format. de l'ac. oxalique et celle des principes albuminoïdes dans les végétaux, **1**, 28. — Sur le déplacement de l'ammoniaque par la magnésie, **1**, 835. — Contribut. à l'histoire de la décompos. des amides par l'eau et les acides étendus, **1**, 840. — Sur les principes azotés de la terre végétale, **1**, 846. — Rech. sur la tension du bicarbonate d'ammoniaque sec, **1**, 848. — Rech. sur la décompos. du bicarbonate d'ammoniaque par l'eau, et sur la diffusion de ses composants à travers l'atmosphère, **1**, 850. — Emission de l'ammoniaque par la terre végétale, **2**, 675.
- BERTHELOT et Ch. FABRE. Sur les divers états du tellure, **2**, 692. — Chal. de format. de l'ac. tellurhydrique, **2**, 694.
- BERTHELOT et W. LOUGUININ. Chaleurs de combustion, **2**, 700.
- BERTHELOT et A. RECOURA. Bombe calorimétrique et mesure des chal. de combustion, **2**, 697. — Passage entre la série aromat. et la série grasse, **2**, 702.
- BERTHELOT et VIELLE. Sur les chaleurs de combustion et de formation des carbures d'hydrogène solides, **1**, 863. — Chaleurs de combust. et de format. des sucres, hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères, **1**, 867.
- BERTONI (G.). Sur le nitrite d'allyle, **1**, 192. — Sur les éthers nitreux du glycol et du triméthylcarbinol, **1**, 193.
- BEYER (C.). Prépar. de dér. de la quinoïne à l'aide de diacétone, **2**, 813.
- BIEDERMANN (A.) et P. JACOBSON. Sur une combinai. de la série du thiophène correspondant à la naphthaline, **1**, 723.
- BIEDERMANN (J.). Sur l'alcool paroxybenzylique, **1**, 786.
- BIGOT (A.). Action des chlorures organiques sur l'oxyde de plomb, **2**, 610.
- BILLETER (O.) et A. STEINER. Sur les essences de moutarde des radicaux aromatiques bivalents, **1**, 974.
- BIROUKOFF (W.). Diméthylanthragallol, **2**, 427. — Méthylérythroxyanthraquinone, **2**, 755.
- BISCARO (G.). Voy. G. SPICA.
- BISCHOFF (C.-A.) et C. RACH. Sur l'acide hydropyrocinehonique (diméthylsuccinique), **1**, 404.
- BLADIN (J.-A.). Voy. O. WIDMAN.
- BLAU (F.). Action du méthylate de sodium sur quelques bromobenzines, **1**, 779.
- BLOCHMANN (R.). Sur la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air, **1**, 763. — Action du chlorhydrate d'aniline sur le cyanure d'éthylène, **2**, 729.
- BÖCK (G. de). Voy. W. SPRING.
- BÖCKMANN (O.). Voy. E. BAMBERGER.
- BÖSSNECK (P.). Sur les produits de condensat. de l'hydrate de chloral avec les amines aromat. tertiaires, **1**, 259. — Sur l'acétylorthotoluylènediamine et sur l'acétylazimidotoluène, **1**, 262.
- BETTCHER (W.). Voy. G. KRAEMER.
- BETTINGER (C.). Sur l'ac. tannique du bois de chêne, **2**, 398.
- BOISSIEU (P. de). Sur l'eau de cristallisation des aluns, **1**, 481, 494. — Sur le dédoublement par la chaleur du diphenylméthane monobromé, **2**, 462.
- BONGARTZ (J.). Sur le trisulfure d'éthényle, **1**, 392. — Action des aldéhydes, des acétone et des acides acétoniques sur les acides thioglycolique et thioactique, **1**, 574.
- BONHOEFFER (O.). Voy. E. LELLMANN.
- BORNEMANN (E.). Sur l'acide métaméthylcinnamique, **2**, 532.
- BORRELLA (G.). Sur quelques anisates, **1**, 62.
- BOTT (W.) et D.-S. MACNAIR. Appareil pour la déterminat. des densités de vapeur, **2**, 125.
- BOUCHARDAT (G.) et J. LAFONT. Sur le camphène acif et sur l'éthylate de bornéol, **1**, 488.
- BOUCHARDAT (G.) et R. VOIRY. Sur le terpinol, **1**, 834, 870.
- BOULZOURANO. Sur quelques sélénites, **1**, 209, 609.
- BOURGOIS (L.). Nouv. procédés de prépar. des carbonates cristallisés, **1**, 81, 145. — Sur la préparat. d'un silicostannate de calcium correspondant au sphène, **1**, 207, 369. — Nouv. procédé de préparat. du

- chromate neutre de plomb cristallisé (crocoise), 1, 833, 883.
- BOWMANN (W.). Action du cyanure de potassium sur la méconine, 2, 581.
- BRADLEY (W.-P.). Sur l'acide thiényl-glyoxylique et ses dérivés, 1, 646.
- BRARD (A.). Product. accident. d'un antimonure de nickel cristallisé, 1, 190.
- BREDT (J.). Sur l'acide acétyllévulique et sur la constitution des acides γ -acétoniques, 1, 584.
- BREMER (G.-J.-W.). Dédoublément de l'ac. malique dér. de l'ac. fumarique, 2, 271.
- BRIEGER (L.). Nouv. ptomaine produisant le tétanos, 2, 78.
- BRIERLEY (J.-T.). Sur quelques nouveaux composés du vanadium, 1, 117.
- BRODSKY (L.). Action des aldéhydes sur le sulfocyanate d'ammonium, 2, 380.
- BROEMME (W.). Sur les acides aromatiques cyanurés isomères et sur les combinaisons des nitriles avec la phénylhydrazine, 1, 971. — Sur l'acide métacyanobenzoinique, 1, 972.
- BROWN (A.-J.). Action chimique du bacterium aceti, 2, 460.
- BROWNE (G.-M.). Voy. A. MICHAEL.
- BRÜCKE (E. de). Sur la réaction que donne la guanine avec l'acide nitrique et la potasse, 1, 769. — L'urine humaine renferme-t-elle un acide libre? 2, 607.
- BRÜHL (J.-W.). Rech. sur la réfraction moléculaire des liquides organiques à grand pouvoir dispersif, 1, 171. — Critique expérimentale des formules anciennes et récentes, proposées pour représenter la dispersion, 1, 173. — Sur un prétendu éclaircissement fourni par M. J. Thomsen, au sujet des rapports de réfraction moléculaire, 1, 382. — Sur la soi-disant théorie de M. J. Thomsen, relative aux chaleurs de formation des corps organiques, 1, 941.
- BRUNNER (H.) et E. CHUARD. — Etudes phytochimiques, 1, 649.
- BRUNNER (J.-C.-A.). Action de l'aldéhyde isobutylique sur la quinaldine, 2, 708.
- BRUNNER (P.). Sur l'acide biundécylénique, 1, 58.
- BRUNNER (P.) et O.-N. WITT. Sur quelques dérivés de la benzidine, 2, 550.
- BRUNSWIG (H.). Dér. de l'acétothiène, 1, 728.
- BUCHKA (K.). Format. d'acide phényl-glyoxylique en partant du cyanure de benzoyle, 2, 385.
- BUCHKA (K.) et P. H. IRISH. Action du ferricyanure de potassium sur l'acétophénone, 2, 383.

- BUCHNER (E.) et T. CURTIUS. Sur la gélatine, 1, 652.
- BUISINE (A.). Acides volatils du saint, 2, 639.
- BULOW (C.). Ether phtalylacétoacétique, 1, 600. — Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine, 1, 615.
- BURTON (B.-S.) et H. de PECHMANN. Action du chlorure de phosphore sur l'acétonedicarbonate d'éthyle, 2, 139.

C

- CAHN (E.-L.). Sur la diméthylanthrachrysonne, 1, 284. — Sur les méthylanthragalloles, 1, 542.
- CALMELS (G.). Voy. E. HARDY.
- CANNIZZARO (S.) et G. FABRIS. Acide isophotosantonique, 1, 623.
- CANZONERI (F.) et V. OLIVERI. Sur un nouv. furfurane dibromé, 1, 72.
- CANZONERI (F.) et SPICA (G.). Constitut. de l'alcaloïde solide obtenu en condensant l'éther acétoacétique et la formamide, 1, 71.
- CARNOT (A.). Sur la séparat. de l'antimoine et de l'étain, 1, 51. — Séparat. de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain, 1, 54.
- CAUSSE (H.). Action des phénols sur les aldéhydes, 1, 4. — Action de l'aldéhyde éthylique sur la résorcine, 1, 88, 146. — Action de l'aldéhyde sur le pyrogallol, 1, 738.
- CAVAZZI (A.). Action des hydrates alcalins sur l'aluminium, 1, 117.
- CAZENEUVE (P.). Sur deux camphres mononitrés isomériques dérivés du camphre ordinaire, 1, 920. — Note complémentaire sur le camphre chloronitré isomère β , 1, 926.
- CAZENEUVE (P.) et L. HUGOUNEY. Sur un nouvel appareil pour le dosage précis de l'urée dans les liquides de l'organisme, 2, 82. — Sur deux principes cristallisés extraits du santal rouge, la pterocarpine et l'homoptérocarpine, 2, 86.
- CÉSARO (G.). Reproduct. de la vivianite, 1, 120.
- CHASANOWITSCH (J.). Action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique, 2, 528.
- CHETMICKI (St. de). Sur le carbonylorthoamidophénol et le thiocarbonylorthoamidophénol, 2, 386.
- CHLOPINE (G.). Voy. V. MIKHAILOFF.
- CHRISTENSEN (O.-T.). Contribution à la chimie du manganèse et du fluor, 2, 346, 349.
- CHUARD (E.). Voy. H. BRUNNER.

- CIAMICIAN (G.) et M. DENNSTEDT. Action de la potasse caustique sur le pyrrol bouillant, **1**, 349.
- CIAMICIAN (G.) et P. MAGNAGHI. Sur les produits de condensat. du pyrrol avec l'alloxane, **1**, 71. — Sur le pyrrolylène, **1**, 286.
- CIAMICIAN (G.) et P. SILBER. Sur quelques dér. nitrés de la série du pyrrol, **1**, 349. — Action de l'anhydride acétique sur l'homopyrrol (méthylpyrrol), **1**, 350. — Action de l'alloxane sur le pyrrol, **1**, 457. — Action de la lumière sur une dissolution alcoolique de nitrobenzine, **1**, 555. — Sur quelques dérivés disubstitués du pyrrol, **1**, 638. — Synthèse du pyrrol, **1**, 808. — Sur la transformation du pyrrol en dérivés pyridiques, **1**, 815. — Action de l'anhydride acétique sur le Az-méthylpyrrol et le Az-benzylpyrrol, **2**, 438. — Essais pour déterminer les positions dans la série du pyrrol, **2**, 593.
- CLAISEN (L.). Action des aldéhydes sur les phénols, **1**, 720. — Action de l'acide nitreux sur les acétones, **1**, 768. — Action des radicaux alcooliques sodés sur l'aldéhyde benzoïque, **2**, 377. — Introduction de radicaux acides dans la molécule des acétones, **2**, 393.
- CLAISEN (L.) et O. LOWMAN. Sur un nouveau mode de formation de l'éther benzoylacétique, **2**, 394.
- CLAUDON (E.) et Ch. MOHIN. Appareil pour distillat. fractionnées, **2**, 769, 804.
- CLAUS (A.). Action de l'acide sulfurique concentré ou fumant sur les acétones aromatiques, **2**, 178. — Constitut. de la benzine, **2**, 723.
- CLAUS (A.) et F. COLLISCHONN. Produits d'addition de la quinoléine, **1**, 355. — Nouvelle bromoquinoléine bromée dans le noyau pyridique, **1**, 356.
- CLAUS (A.) et M. ERLER. Dérivés bromés de l'acide diphénique, **1**, 438.
- CLAUS (A.) et P. FEIST. Sur l' α -naphthylméthylacétone, **1**, 442.
- CLAUS (A.) et E. FICKERT. Sur la paraxyléthylacétone et son oxydation en acide diméthylbenzoylacétique, **1**, 416.
- CLAUS (A.) et R. HOCH. Action du perchlore de phosphore sur l'anhydride phthalique, **1**, 527.
- CLAUS (A.) et P. KÜTTNER. Sur les acides quinoléylsulfonés; action du brome, **1**, 907.
- CLAUS (A.) et P. MIELCKE. Acides α -naphtholdisulfonique et α -naphtoltrisulfonique, **1**, 222.
- CLAUS (A.) et E. PIEZCEK. Oxydat. par le permanganate de potassium de l'orthoéthyltoluène et des dérivés benzéniques à deux chaînes latérales dans la position ortho, **1**, 964.
- CLAUS (A.) et E. SCHMIDT. Sur les produits de la nitration de l'acide xylènesulfonique (1, 3, 4), **1**, 509.
- CLAUS (A.) et O. SCHMIDT. Sur l'acide β -naphtol- β -disulfonique, **1**, 441.
- CLAUS (A.) et J.-A. SCHULTE IM HOF. Sur les acides cumène-orthosulfonique et orthocummique, **1**, 420.
- CLAUS (A.) et A. STIEBEL. Sur la méthanitroparachloraniline, **2**, 727.
- CLAUS (A.) et E. TRAINER. Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur les mélanges d'aldéhyde avec les alcools ou les phénols, **1**, 418.
- CLAUS (A.) et C. WENZLIK. Sur la β -heptachloronaphtaline et la β -pentachloronaphtoquinone, **1**, 225.
- CLÈVE (P.-T.). Sur un nouvel acide nitronaphtaline- β -sulfonique, **1**, 343. — Sur quelques acides chloronaphtaline-sulfoniques, **1**, 721. — Sur une combinaison de la quinaldine avec la formamide, **1**, 730. — Action du chlore sur l'acéto- α -naphtalide, **1**, 802. — Combinais. sulfo-imidées, **2**, 402. — Action du chlore sur l'acéto- β -naphtylamine, **2**, 752.
- CLOEZ (C.). Voy. E. GRIMAUD.
- COHN (S.). Sur la solubilité du gypse dans les solutions de sels ammoniacaux, **2**, 346.
- COLBY (C.-E.) et C.-S.-M. LOUGHLIN. Action de l'anhydride sulfureux sur la benzine, **1**, 965.
- COLLI (N.). Produits de condensat. de l'éther amidoacéto-acétique avec l'acide chlorhydrique, **2**, 319.
- COLLISCHONN (F.). Voy. A. CLAUS.
- COLMAN (H.-G.) et W.-H. PERKIN JUN. Sur la distillat. sèche du tétraméthylène-monocarbonate de calcium avec la chaux, **2**, 137.
- COLSON (A.). Chaleur de dissolution et réactions de l'érythrite, **1**, 146. — Action de l'eau sur le bromure de crotonylène liquide, **1**, 290. — Sur une loi relative aux isomères de position, **1**, 369. — Sur la tétrabromhydrine de l'érythrite et le bromure de crotonylène de M. Caventou, **1**, 914. — Dérivés de l'érythrite et du gaz comprimé, **2**, 52. — Caractères des diamines secondaires aromatiques renfermant un groupement éthylénique, **2**, 799.
- COMBES (A.). Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure de butyryle, **1**, 146. — Action de l'hydroxylamine sur l'acétylacétone, **1**, 371. — Sur la préparat. de l'éther acétylacétylacétique et les produits

- de dédoublement de ce corps, **1**, 458. — Sur l'hydrogénation de l'acétylacétone en milieu acide, **2**, 81. — Nouv. réaction du chlorure d'aluminium; synthèses dans la série grasse, **2**, 435. — Dér. de l'acétylacétone; synthèses d'alcools polyatomiques, **2**, 474. — Homologues de l'acétylacétone; méthodes générales pour la prép. d'une série de diacétone, des acétone simples et de leurs dérivés, **2**, 611. — Nouv. synthèses dans la série grasse au moyen du chlorure d'aluminium, **2**, 615. — Dér. métalliques de l'acétylacétone, **2**, 673.
- COMBES (Ch.). Sur l'applicat. de la loi de Dulong et Petit dans la théorie de la dissociat. des mélanges gazeux, **1**, 1. — Sur la loi des chaleurs latentes, **1**, 145. — Action du chlorure de zinc sur le chlorure d'acétyle, en tubes scellés, **1**, 371.
- COMBY (A.-M.). Voy. C.-L. JACKSON.
- COMSTOCK (J.) et W. KOENIGS. Sur les alcaloïdes du quinquina, **1**, 360.
- CONRAD (M.) et W. EPSTEIN. Dérivés de la lutidine tirés de l'acidelutidonedicarbonique, **2**, 199.
- CONRAD (M.) et M. GUTZKEIT. Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éther cupro-acétylacétique, **1**, 73. — Sur la format. et la compos. des subst. humiques, **1**, 652. — Action des acides étendus sur les sucres de raisin et de fruits, **2**, 142. — Contribution à l'histoire de l'éther diméthylpyronedicarbonique, **2**, 151. — Action de l'ammoniaque et des amines primaires sur l'éther diméthylpyronedicarbonique, **2**, 155. — Sur la décomposition du sucre de lait par l'ac. chlorhydrique étendu, **2**, 525.
- CONRAD (M.) et L. LIMPACH. Synthèse de dérivés quinoléiques au moyen de l'éther acétylacétique, **2**, 320. — Sur la γ -oxyquinoline et ses dérivés, **2**, 322.
- CORLEIS (E.). Composés sulfurés du tungstène, **1**, 190.
- CORNELIUS (H.) et B. HOMOLKA. Sur les hydrazones, **1**, 335.
- CONNELLY (H.) et H. de PECHMANN. Synthèse de l'oreine au moyen de l'acétone-dicarbonate d'éthyle, **1**, 515.
- CRAFTS (J.-M.). Sur les corrections à apporter aux points d'ébullition lors des variations barométriques, **1**, 335.
- CRAWFORD (H.). Raffines ou mélasses et sa déterminat. quantitative, **2**, 123.
- CROOKES (W.). Genèse des éléments, **1**, 334.
- CURTIS (T.). Sur la diamide (hydrazine), **2**, 642.
- CURTIS (T.). Voy. E. BUCHNER.
- CURTIS (T.) et F. KOCH. Dérivés de l'acide diazsuccinique, **1**, 375.
- CURTIS (T.) et G. LEDERER. Sur la benzylamine, **1**, 333.
- CZARNOMSKI (N. de). Voy. W. KILBE.

D

- DACCOMO (G.) et V. MEYER. Déterminat. de la densité du bioxyde d'azote, **2**, 490.
- DAHK (C.) et K. GASIOROWSKI. Produits de condensat. des orthodiamines avec les carbodimides, **1**, 333.
- DAIMLER (C.). Action combinée de l'iode d'éthyle et du zinc sur l'éther malonique, **2**, 353.
- DAIMLER (C.). Voy. R. FITTING.
- DAMBERGIS (A.-H.). Analyse des eaux minérales des îles grecques d'Egine et d'Andros, **1**, 121.
- DANSKY (A.). Nouv. recherches sur l'isomérisation des acides thiophéniques, **1**, 321.
- DEBRAY (H.). Alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain, **2**, 648. — Produits d'altérat. de quelques alliages par les acides, **2**, 649. Résidus qui résultent de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine, **2**, 650.
- DEBRAY (H.) et PECHARD. Altérat. du charbon de cornue lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décompos. des acides, **2**, 648.
- DECHAN (M.). Recherche et dosage de l'iode, du chlore et du brome, **2**, 331.
- DEGEN (J.). Indols obtenus par la méthylphénylhydrazine, **2**, 649.
- DEIKE (W.). Voy. O. JACOBSEN.
- DELACHANAL (B.). Voy. C. VINCENT.
- DELACRE (M.). Dér. chlorés de l'éther acétique, **2**, 674, 706. — Alcool trichloré et action du zinc-éthyle sur les aldéhydes, **2**, 771, 784.
- DELISLE (A.). Note préliminaire, **2**, 659.
- DEMUTH (R.) et V. MEYER. Sur les sulfures, **2**, 659.
- DENARO (A.). Sur les naphthalénobenzines isomères, **2**, 620.
- DENNSTEDT (M.). Essai de nomenclature dans la série du pyrrol, **1**, 638.
- DENNSTEDT (M.). Voy. G. CIAMICIAN.
- DENNSTEDT (M.) et J. ZIMMERMANN. Action du chlorure d'acétyle sur la pyridine, **1**, 74. — Action de l'anhydride phthalique sur les α -méthylpyrrols, **2**, 644. — Réduction du

- C-acétylpyrrol en solution alcaline, 1, 610. — Action de la paraldéhyde sur le pyrrol, 1, 643. — Action de l'acétone sur le pyrrol, 2, 591.
- DEVENTER (Ch.-M. van). Voy. J.-H. VAN'T HOFF.
- DIEFF (W.). Sur l'éther acétique obtenu par l'action de l'acétate d'argent sur l'acétate de tétrabromodiallycarbinol, 2, 354.
- DIEFF (W.) et A. REFORMATSKY. Oxydat. des acides ricinoléique et linoléique, 2, 367.
- DIEHL (L.) et A. EINHORN. Sur quelques dérivés de l'acide orthoamidophénylvalérianique, 2, 302.
- DIETRICH (F.) et C. PAAL. Sur quelques dérivés de l'acide pyrotétranique, 2, 435, 589.
- DISCALZO (G.). Acides thymylphosphoriques, 1, 65.
- DITTE (A.). Sur quelques combinais. du bioxyde d'étain, 1, 950. — Etude sur les vanadates alcalins, 1, 950. — Sur les vanadates métalliques, 2, 651. — Vanadates ammoniacaux, 2, 652.
- DIVERS (E.) et T. SHIMIDZU. Sur les sulfites de mercure et leur constitution, 2, 266.
- DIEBNER (O.). Acides cinchoniques α -alkylés, 2, 447.
- DORP (W.-A. van). Voy. S. HOOGEWERFF.
- DRECHSEL (E.). Sur l'acide azoteux, 2, 253. — Procédé simple de préparation de quelques acides inorganiques complexes, 2, 256. — Sur l'existence des combinais. argenteuses, 2, 258.
- DUBOURG (E.). Voy. U. GAYON.
- DUCLAUX (E.). Transformat. chimiques provoquées par la lumière solaire, 1, 385.
- DURET (H.). Etude cristallographique et optique des phosphates, arsénates et hypophosphates de sodium, 2, 123.
- DUISBERG (C.). Voy. F. BAYER.
- DUPARC (L.). Réduct. de l'ac. ortho-nitrophénylglycolique, 2, 746.
- DUPETIT (G.). Voy. U. GAYON.
- DÜRKOPF (E.). Modification apportée à la méthode de préparat. des bases pyridiques, 2, 184. — Préparation de bases pyridiques, 2, 443.
- DÜRKOPF (E.) et M. SCHLAUCK. Constitut. de la collidine de l'aldéhyde, 2, 762.
- DÜRR (F.). Voy. C. WILLOWRODT.
- DUVILLIER (E.). Sur une créatinine nouvelle, l'éthylamido-acétocycaminine, et sur la format. des créatinines et des créatines, 1, 401. — Action de la triéthylamine sur l'acide α -bromobutyrique, 2, 3.
- EDELEANO (L.). Sur quelques dérivés de l'acide phénylméthylacrylique et de l'acide phénylisobutyrique, 2, 967.
- EFFRONT (J.). Nouv. méthode pour doser l'amidon et différ. espèces de sucre, 1, 3, 5.
- EHRMANN (J.-F.). Acide shikimique, 2, 454.
- EINHORN (A.). Voy. L. DIEHL.
- EINHORN (A.) et A. LIEBRECHT. Action du chloral sur l' α -picoline, 2, 762.
- EISELE (F.). Action de la paraldéhyde sur la quinaldine, 2, 763.
- EKSTRAND (A.-G.). Recherches sur les acides naphthoïques, 1, 223, 536. — Sur les acides naphthoïques, 2, 195, 419.
- ELBEL (K.). Dér. de l'ac. norméthyl-nitroopianique, 1, 710.
- ELBS (K.). Préparat. des stilbènes substitués au moyen des dér. de substitut. du benzyle, 1, 543. — Sur la naphtoanthraquinone et le naphtoanthracène, 1, 620. — Acétones aromat., 2, 737.
- ELBS (K.) et F. BAUER. Sur les stilbènes substitués, 1, 543.
- ELBS (K.) et H. EHRICH. Sur la (2,3) diméthylantraquinone, 2, 758.
- ELBS (K.) et M. GÜNTHER. Sur la (1,3) diméthylantraquinone, 2, 759.
- ELBS (K.) et G. STEINKE. Sur l' α -naphthylphénylacétone, 1, 541.
- ELKAN (Th.). Sur les acides aldéhydo-phénoxyacétiques isomériques, 1, 968. — Sur l'acide vanillinoxyacétique, 1, 972.
- ENGEL (R.). Action de l'acide chlorhydrique sur la solubilité des chlorures, 1, 318. — Sur la solubilité à zéro des chlorures de magnésium et de calcium, 1, 318. — Action de l'acide sulfurique sur la solubilité des sulfates, 1, 497. — Sur un acide organique obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur un mélange de chloroforme et d'acétone, 1, 499. — Action de l'acide azotique sur la solubilité des azotates alcalins, 1, 677. — Sur les chlorhydrates de chlorures. Chlorhydrate de perchlorure de fer, 2, 91. — Action de l'ammoniaque sur quelques dérivés chlorés de l'éthane. Fixation directe des éléments de l'ammoniaque sur des composés non saturés, 2, 94. — Sur la transformat. en acide aspartique des

- acides maléique et fumarique par fixation directe d'ammoniaque, **2**, 97. — Remarque sur la constitution de l'inosite, **2**, 99.
- ENGELMANN (F.). Voy. R. SCHMITT.
- ENGLER (G.) et E. WÖHRLE. Nouvelle méthode de prépar. de l'ac. mandélique et de ses dér., **2**, 750.
- EPSTEIN (W.). Voy. M. CONRAD.
- ERB (L.). Voy. J.-V. JANOWSKY.
- ERLENMEYER (E.). Sur l'isomérisie dans la série de l'acide cinnamique, **1**, 699.
- ERLENMEYER (E.) et J. ROSENHEK. Sur l'acide phényliodhydracrylique, **1**, 768.
- ERLENMEYER (E. jun.). Sur l'acide phénylglycidique de Plöchl, **1**, 327.
- ERLER (M.). Voy. A. CLAUS.
- ERNST (F.). Essais de synthèse dans la série du thiophène, **1**, 819. — Sur l'addition d'hydrogène au noyau thiophénique, **1**, 820; **2**, 439.
- ESCALES (R.) et E. BAUMANN. Sur les combinais. du mercaptan phénylique avec les acides acétoniques, **1**, 520. — Sur quelques disulfones, **1**, 524.
- EURICH (H.). Voy. K. ELBS.
- F**
- FABRE (Ch.). Recherches thermiques sur les sélénures, **1**, 386.
- FABRE (Ch.). Voy. BERTHELOT.
- FABRIS (G.). Voy. S. CANNIZZARO.
- FABENDER (H.). Combinais. des aldéhydes et des acétones avec les mercaptans bivalents; polysulfures, **2**, 150.
- FAUCONNIER (A.) et J. SANSON. Sur quelques produits engendrés par l'action du gaz chlorhydrique sur la glycérine, **2**, 236, 610.
- FAVORSKY (A.). Action du sodium sur le méthyléthylacétylène et le diméthylallylène, **1**, 168.
- FEER (A.). Voy. C. GRAEBE.
- FEIST (P.). Voy. A. CLAUS.
- FERKO (P.). Quelques réactions pyrogénées, **2**, 526.
- FERREIRA DA SILVA (A.-J.). Sur deux nouveaux colorants pour les vins, **1**, 310.
- FICKERT (E.). Voy. A. CLAUS.
- FILETI (M.). Ortho-isopropylphénol, **2**, 304.
- FINGER (H.). Voy. H. WEDDIGE.
- FINKNER (R.). Réaction de l'ac. carbonique sec sur le dihydrate de strontium, **1**, 181.
- FISCHER (E.). Sur les naphtylhydrazines, **1**, 226. — Synthèse de dérivés de l'indol, **1**, 444. — Sur quelques réactions de l'indol, **1**, 449. — Sur les hydrazines, **1**, 608. — Synthèse de dérivés indoliques. Indols dérivés de la phénylhydrazine, **1**, 609. — Combinais. de la phénylhydrazine avec les sucres, **2**, 369.
- FISCHER (E.) et H. KOCH. Sur quelques dérivés de la triméthylène- et de l'éthylènediamine, **1**, 195.
- FISCHER (E.) et A. STECHE. Sur la méthylation des indols, **2**, 309.
- FISCHER (E.) et J. TAFEL. Oxydation des alcools polyatomiques, **2**, 355.
- FISCHER (E.) et Ph. WAGNER. Sur les rosos-indols, **2**, 306.
- FISCHER (O.). Sur la flavaniline, **1**, 274.
- FISCHER (O.) et E. VON GERICHTEN. Sur les produits de dédoublement de la morphine et de la codéine, **1**, 362.
- FISCHER (O.) et E. HEPP. Sur les nitrosamines, **1**, 334; **2**, 412. — Sur quelques dérivés du pyrrol, **1**, 641.
- FISCHER (O.) et H. VAN LOO. Sur la β -diquinolène, **1**, 358.
- FITTICA (F.). Sur le quatrième monobromophénol et sur une deuxième monobromobenzine, **1**, 323.
- FITTIG (R.) et C. DAIMLER. Action de l'éther chloracétique et du zinc sur l'éther oxalique, **2**, 353.
- FLEISSNER (F.). Voy. E. LIPPMANN.
- FLÜCKIGER (F.-A.). Sur la thalline, **2**, 203.
- FÖRERAND (De). Méthylate et éthylate de potassium, **1**, 399. — Prépar. de l'acétylène, **1**, 954. — Combinais. du glycérate de soude avec les alcools mono-atomiques, **1**, 961. — Sur le glycérate de potasse, **1**, 962. — Combinais. du glycérate de potasse avec les alcools mono-atomiques, **1**, 962.
- FÖRSLING (S.). Sur un acide β -naphtylamine-sulfonique, **1**, 443. — Sur l'acide amidonaphtaline-sulfonique de Brønner, **2**, 421.
- FRANCHIMONT (A.-P.-N.). Action de l'acide azotique réel sur les amines, les acides amidés et les amides, **2**, 273. — Action de l'acide azotique réel sur quelques acides bibasiques, **2**, 275. — Action de l'acide azotique sur les acides bibasiques, **2**, 375.
- FRANCHIMONT (A.-P.-N.) et E.-A. KLOBIE. Action de l'acide azotique sur les méthyl- et éthylamides de l'acide éthylsulfonique, **2**, 330.
- FRÉCHOU (E.). Voy. D. KLEIN.
- FREER (P.-C.). Voy. W.-H. PERKIN JUN.

- FREUND (M.) et W. WILL. Sur les principes végétaux contenus dans la racine de l'hydrastis canadensis, **1**, 335.
- FRIEDEL (Ch.). Nouv. procédé d'attaque de certains minéraux, **1**, 369.
- FRIEDEL (Ch.) et SARASIN. Sur l'analyse et la synthèse de la topaze, **1**, 737.
- FRIEDHEIM (C.). Sur la nouv. méthode de dosage du soufre de M. Klobukow, **1**, 189. — Sur la méthode de M.-Fr. Weil pour le dosage volumétrique de l'acide sulfhydrique dans les sulfures décomposables par les acides chlorhydrique ou sulfurique, **1**, 461.
- FRIEDREICH (A.). Voy. K. HAZURA.
- FRIES (H.-H.). Rech. sur les dérivés cyanuriques, **2**, 175.
- FRÖLICH (C.). Voy. Th. ZINCKE.

G

- GABRIEL (S.). Etude de l'homooorthophtalimide, **1**, 132; **2**, 189. — Sur un homologue de l'isoquinoléine, **2**, 325.
- GABRIEL (S.) et M. KOPPE. Rech. sur le phénylnitrométhane, **1**, 205.
- GADZIATZKY. Isoprène du caoutchouc, **1**, 168.
- GAL (H.) et E. WERNER. Sur les chaleurs de neutralis. des acides malique, citrique et de leurs dér. pyrogénés. Remarques sur les nombres obtenus, **1**, 158. — Chal. de neutralis. des acides méconique et mellique, **1**, 161. — Chal. de neutralis. des acides glycérique et camphorique, **1**, 163.
- GASIOROWSKI (K.). Voy. C. DAHM.
- GATTERMANN (L.) et G. SCHMIDT. Préparat. de chlorures d'urées et d'éthers isocyaniques, **1**, 768. — Action du chlorure de carbonyle sur le chlorure d'ammonium : synthèse d'acides aromatiques, **2**, 176.
- GAUTIER (A.). Sur les alcaloïdes bactériens et physiologiques : ptomaines et leucomaines, **2**, 6.
- GAUTIER (F.). Infl. du silicium sur l'état du carbone dans les fontes, **1**, 465.
- GAYON (U.) et E. DUBOURG. Fermentation alcoolique de la dextrine et de l'amidon, **1**, 649.
- GAYON (U.) et G. DUPETIT. Moyen d'empêcher les fermentations secondaires dans les fermentations alcooliques de l'industrie, **1**, 474.
- GEHRING (G.). Sur les éthers octyliques des acides mono-di-et trichloracétiques, **1**, 960. — Sur le sébate de butyle, **2**, 656. — Sur le sébate d'aniline et la diphenylsébacamide, **2**, 657. — Sur les éthers isoamylsébacique et butylsébacique, **2**, 657.
- GRISSMANN (C.). Voy. E. NÖLTING.
- GERICHTEN (E. von). Voy. O. FISCHER.
- GERLAND (C.). Voy. Th. ZINCKE.
- GERSON (G.). Sur quelques dérivés de l'acide pyruvique, **1**, 401.
- GILL (J.-M.). Dér. citriques de la paratoluidine, **1**, 783.
- GIMPEL (A.). Sur le nitroso-anthrone, **2**, 314.
- GINTL (W.) et L. STORCH. Contribution à la chimie de l'ecgonine, **2**, 450.
- GIRARD (Ch.) et L. L'HÔTE. Dichromate d'aniline, **2**, 727.
- GLINKA (S.). Hydrate de chaux cristallisé, **1**, 763.
- GODEFROY (l'abbé). Changements de couleur du chlorure de cobalt, **1**, 372. — Sur le procédé de désinfection des flegmes proposé par M. Roussan, **1**, 481. — Rech. relatives au procédé proposé par M. Roussan pour le traitement des flegmes, **1**, 550. — Réponse aux remarques de M. L. Naudin sur une note relative au procédé de M. Roussan (désinfection des flegmes), **1**, 874.
- GOLDSCHMIDT (H.). Réduction des aldoximes et des acétoximes, **1**, 793; **2**, 519. — Dér. de la camphoroxime, **2**, 193.
- GOLDSCHMIDT (H.) et M. HÖNIG. Sur les nitrochlorotoluènes et les chlorotoluidines, **1**, 784; **2**, 287.
- GOLDSCHMIDT (H.) et E. KISSER. Sur le carvol, **2**, 192.
- GOLDSCHMIDT (H.) et N. POLONOWSKA. Sur la diphenyloxéthylamine, **2**, 187.
- GOLDSCHMIDT (H.) et L. SCHUHLOF. Sur la camphylamine, **1**, 69.
- GOLDSCHMIDT (H.) et W. SCHULTHESS. Sur la thiénéthylamine, **2**, 69.
- GOLDSCHMIDT (H.) et J. STRAUSS. Sur la dinitroso-orscine et la dinitroso-résorcine, **2**, 545.
- GOLDSCHMIEDT (G.). Recherches sur la papavérine, **1**, 732.
- GOLL (O.). Voy. R. NIETZKI.
- GORGEU (A.). Sur la product. artificielle de la zincite et de la willémitte, **2**, 145, 146. — Sur la ferrite de zinc et la product. artificielle de la franklinite, **1**, 371, 372. — Sur la product. artificielle de la magnétite, **1**, 737. — Sur la ferrite de fer. Product. artificielle de la magnétite,

- 2, 748. — Action de l'alumine et du kaolin sur le chlorure de calcium, 2, 51.
- GOSKE (A.). Transformat. de la thio-diphénylamine en carbazol, 2, 449.
- GOSKE (A.). Voy. A. BERNTSEN.
- GÖTTIG (C.). Sur deux nouveaux hydrates de potasse produites dans des dissolutions alcooliques, 2, 130. — Sur la cristallisation des alcalis dans l'alcool, 2, 494. — Sur un hydrate de soude, 2, 647.
- GRAEBE (C.). Rectificat. concernant une communication sur l'acénaphthène, 2, 313. — Sur l'acénaphthène, 2, 573.
- GRAEBE (C.) et C. AUBIN. Condensation de l'acide diphenique et de l'acide orthodiphénylcarbonique, 2, 71.
- GRAEBE (C.) et A. FEER. Sur le groupe de l'euxanthone, 1, 718.
- GRAEBE (C.) et P. GUYE. Sur la format. du diphtalyle, 1, 528.
- GRESLY (L.). Réduct. et condensat. des homologues de l'acide benzoylebenzoïque, 2, 205. — Formation de l'acide triphénylméthylcarbonique par la phénylphthalide, 1, 207.
- GREVINGE (E.). Sur les dérivés azoïques du méta-xylénol, 1, 131; 2, 388.
- GRIESENTROG (H.). Nouv. synth. du triphénylméthane, 1, 693.
- GRIESS (P.). Nouv. rech. sur les dér. diazoïques, 1, 973. — Contribut. à l'étude des acides méta- et para-oxy-nitrobenzoïques, 2, 300. — Sur les combinaisons diazoïques, 2, 411.
- GRIESS (P.) et G. HARROW. Action des diamines aromatiques sur les sucres, 2, 142.
- GRIMAUZ (E.). Sur l'aldéhyde glycérique, 1, 834, 835.
- GRIMAUZ (E.) et C. CLOEZ. Sur l'identité des bromures obtenus avec les huiles de gaz comprimé ou avec l'érythrite, 1, 913. — Sur les dérivés de l'érythrose, 2, 31.
- GRINER (G.). Action du ferricyanure de potassium sur la combinaison cuprique de l'allylène, 2, 770.
- GROLL (A.). Sur la méthanitrodiméthylaniline, la méthanitrodéthylaniline et leurs produits de réduction, 1, 210.
- GRÜNE (H.). Rech. sur l'ac. *meso*-opianique, 1, 709.
- GUCCI (P.). Action du sulfure de carbone sur la métaphénylènediamine, 1, 85. — Nouv. méthode de séparat. du cuivre et du cadmium par le benzoate d'ammonium, 1, 119.
- GUTERMANN (A.-L.). Sur l'ortho-*oxy*-toluène, 2, 732.
- GUTERMANN (A.-L.). Voy. R. NIETZKI.
- GÜNTHER (M.). Voy. K. ELBS.
- GUTHZEIT (M.). Voy. M. CONRAD.
- GUYE (P.). Voy. C. GRAEBE.
- M.**
- HAARMANN (R.). Voy. F. TIEMANN.
- HABERMANN (J.). Electrolyse des subst. organiques, 1, 554.
- HAGEMANN (G.-A.). Quelques remarques critiques sur la formule de l'avidité, 1, 935.
- HAGENBACH (E.). Voy. R. NIETZKI.
- HALLER (A.). Isomérisation des bornéols et des camphres. Camphols de garrance, de bornéo et de succin, 1, 903. — Fonction et dérivés de la cyanacétophénone, 2, 23. — Sur l'éther cyanacétique, 2, 27.
- HALLER (A.) et A. HELD. Identité de l'éther cyanacéto-acétique de M. W. James avec l'éther acéto-cyanacétique, 1, 883.
- HAMMERSCHLAG (W.). Sur quelques dér. chlorés et bromés de l'antracène, 1, 228.
- HAND (A.). Sur quelques dér. de la benzine, 1, 199.
- HANRIOT (M.). Notice biographique sur Jules Bouis, 1, XIII-XXII. — Sur l'anémone, 1, 683.
- HANRIOT (M.) et Ch. RICHER. Nouv. méthode de dosage de l'acide carbonique dans les produits de l'expiration, 1, 371. — Etudes sur les échanges respiratoires, 2, 82.
- HANSEN (A.). Contribut. à l'étude de la brucine, 2, 451. — Action de l'oxychlorure de carbone sur l'éthylène et sur la triméthylènediphényldiamine, 2, 553.
- HANTZSCH (A.). Constitut. de l'acide nitrannique, 1, 135. — Action du pentasulfure de phosphore et de l'ammoniaque sur les dérivés complexes du furfurane, 1, 723. — Dérivés du furfurane obtenus au moyen de la résorcine et du chloracétalacétate d'éthyle, 1, 725. — Synth. de dér. du furfurane dans la série de la naphthaline, 1, 905. — Constitution de quelques dérivés de la quinone, 2, 389.
- HANTZSCH (A.) et E. LANG. Sur les acides coumarone- α -carboniques, 1, 714.
- HANTZSCH (A.) et G. PFRIFFER. Sur des dérivés du furfurane dans la série du phénanthrène, 1, 723.
- HANTZSCH (A.) et O. WOHLBRÜCK. Sur le soi-disant éther propiopropionique, 2, 359.

- HANTZSCH (A.) et H. ZECKENDORF. Dérivés de l'éther quinoneparadi-carbonique, **2**, 390.
- HANTZSCH (A.) et H. ZÜRCHER. Sur les polycoumarines, **2**, 747.
- HARDY (E.) et G. CALMELS. Sur la constitution et la synthèse de la pilocarpine, **2**, 219, 609.
- HARROW (G.). Voy. P. GRIESS.
- HASELOFF (E.). Voy. W. ROSER.
- HASEBROECK (K.). Réaction de l'eau oxygénée sur l'hydrate bismuthique, nouvelle préparation facile de l'anhydride bismuthique et nouv. réaction colorée du bisnuth, **2**, 561.
- HAUTEFEUILLE (P.) et J. MARGOTTET. Sur un phosphate de silice hydraté, **1**, 952.
- HAZURA (K.). Sur les acides oléiques siccatis, **2**, 367. — Sur l'acide charvroléique, **2**, 514.
- HAZURA (K.) et A. FRIEDREICH. Sur les acides oléiques siccatis, **2**, 515.
- HECHT (H.). Action des monamines sur l'acide citrique, **1**, 774.
- HECHT (O.). Voy. Fr. Iwig.
- HEGEL (S.). Quelques dér. de l'indol, **1**, 228.
- HEIDBERG (Th.). Sur la diméthylamine ortho- et parachlorée, **2**, 292.
- HEIDBERG (Th.). Voy. K. HEUMANN.
- HELD (A.). Voy. A. HALLER.
- HELMERS (O.). Produits d'addition de l'isosulfocyanate de phényle, **2**, 735.
- HEMLIAN (W.). Sur le diphenylméta-xylylméthane et le diphenylortho-xylylméthane, **1**, 435.
- HEMPFL (W.). Sur la teneur en oxygène de l'air atmosphérique, **2**, 504.
- HENDERSON (G.-G.). Sur le triphénylcarbinemalonate d'éthyle et l'acide β -triphénylpropionique, **2**, 293.
- HENRY (L.). Dér. halogénés substitués de l'acétonitrile, **1**, 409. — Sur l'acide cyanacétique, **2**, 658.
- HERSCHEL (C.). Sulfates d'antimoine et de bismuth, et action de l'eau et de l'acide chlorhydrique sur ces sels, **2**, 257. — Sels doubles du chromate manganéux avec les chromates de potassium et d'ammonium, **2**, 265.
- HENTSCHEL (W.). Sur quelques dérivés du carbonilate de méthyle, **1**, 578. — Préparat. de l'acide aconitique, **2**, 366.
- HEPP (E.). Voy. O. FISCHER.
- HERMANN (A.). Voy. R. LEUCKART.
- HERMANN (F.). Sur des cristaux mixtes, **1**, 109.
- HERZFELD (A.). Déterminat. de la teneur en carbone des matières organiques de l'eau, **2**, 75.
- HERZIG (J.). Sur l'isocalcité, **2**, 680.
- HESSE (O.). Action de la bromacétophénone sur la phénylhydrazine, **1**, 211.
- HESSE (O.). Sur la lactucérine, **1**, 648. — Alcaloïdes des berbéracées, **1**, 730. — Sur le cinchol, **1**, 909.
- HEUMANN (K.). Voy. E. MENTHA.
- HEUMANN (K.) et Th. HEIDBERG. Infl. de divers radicaux sur la nuance des mat. color., **1**, 530.
- HEUMANN (K.) et E. MENTHA. Sur l'azobenzine et l'hydrazobenzine monochlorées, **1**, 333.
- HEUMANN (K.) et L. ECONOMIDES. Sur une réaction générale des dérivés diazoamidés, **2**, 554.
- HEUMANN (K.) et J. WIERNIK. Sur les dérivés du diphenyléthane, **2**, 557.
- HEYDRICH (C.). Sur quelques dér. de la triphénylamine, **1**, 253.
- HEYER (C.). Sur le dihydrate de strontium, **1**, 180. — Sur le dosage de l'eau dans le dihydrate de strontium, **1**, 462.
- HEYMANN (B.) et W. KÖNIGS. Sur l'oxydat. des homologues du phénol, **2**, 536.
- HILL (H.-B.) et L.-L. JACKSON. Sur les acides chloropyromuciques, **2**, 276.
- HILL (H.-B.) et C.-R. SANGER. Acides bromopyromuciques, **1**, 139.
- HINSBERG (O.). Sur la constitution des aldéhydines, **1**, 354. — Sur une combinaison de la cresylénorthodiamine et du sucre de raisin, **2**, 143. — Nomenclature de la série de la quinoxaline, **2**, 200.
- HIRSCH (R.). Sur les dérivés chloroazotés du groupe aromatique, **2**, 548.
- HIRSCHLER (A.). Contribut. à l'analyse des substances azotées de l'organisme, **2**, 459.
- HJELT (E.). Action de l'ac. sulfurique sur l'alcool phthalique, **1**, 250.
- HOCH (R.). Voy. A. CLAUS.
- HÖTTE (B.). Action de la phénylhydrazine sur les anhydrides d'acides bibasiques et notamment sur l'anhydride phthalique, **2**, 532.
- HÖNIG (M.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- HÖNIG (M.) et St. SCHUBERT. Recherches sur les hydrates de carbone, **1**, 578.
- HOFF (J.-H. van't) et Ch.-M. van DEVENTER. Sur la température de transformation dans la décompos. chimique, **1**, 105.
- HOFFMANN (A.). Sur une combinaison de l'acide pyruvique avec l'acide hippurique, **1**, 702.
- HOFFMANN (C.). Action de l'hydroxylamine sur l'acétamide, **2**, 655.
- HOFFMANN (C.). Voy. R. MEHLAU.
- HOFFMANN (A.-W.). Sur le rouge de quinaléine, **1**, 634.
- HOFFMANN (A.-W.). Voy. H. AMSEL.

- HOLLEMAN (A.-F.). Sur le prétendu β -nitrocymène, **2**, 376.
- HOMOLKA (B.). Voy. H. CORNELIUS.
- HOOGWERFF (S.) et W.-A. VAN DORP. Dérivés de l'isoquinoléine, **2**, 445. — Préparat. de la benzylamine et de la phényléthylamine, **2**, 549.
- HORBACZEWSKI (J.). Nouv. synth. et constitut. de l'ac. urique, **2**, 668.
- HORSTMANN (A.). Infl. des liaisons doubles et annulaires sur les volumes moléculaires, **1**, 942.
- HOTTER (E.). Synth. de l'ac. phénacéturique, **1**, 911.
- HUGONENQ (L.). Sur la prés. de l'acide β -oxybutyrique lévogyre dans le sang d'un diabétique, **1**, 545. — Sur de nouveaux dérivés chlorés de l'anisol, **2**, 69. — Sur la substitut. du phosphate de chaux au plâtre pour la clarificat. et la conservation des vins, **2**, 100.
- HUGONENQ (L.). Voy. P. CAZENEUVE.
- HUHN (A.). Carbodiimides aromat., **1**, 329.
- I**
- ILINSKI (M.). Sur les nitrosonaphtols et quelques-uns de leurs dérivés, **2**, 422. — Sur la dinitrosonaphtaline, **2**, 423.
- IRISH (P.-H.). Voy. K. BUCHKA.
- ISBERT (A.). Sur l'acéto-acétate d'éthyle et quelques-uns de ses dérivés, **1**, 585.
- ISTRATI. Action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées supérieures, **2**, 35. — Sur quelques dérivés nitrés des éthylbenzines chlorées, **2**, 41.
- IWIG (Fr.) et O. HECHT. Sur les sels de calcium de l'ac. malique, **1**, 403.
- J**
- JACKSON (C.-L.) et A.-M. COMEY. Action du fluorure de silicium sur les bases organiques, **1**, 702.
- JACKSON (L.-L.). Voy. H.-B. HILL.
- JACOBSEN (O.). Contribut. à l'étude des hydrocarbures du goudron de houille distillant entre 170 et 200° **1**, 126. — Sur les éthylxylènes, **1**, 126. — Sur l'hémellithol, **1**, 127. — Sur les acides pseudocumènesulfoniques et bromopseudocumènesulfoniques, **1**, 200. — Action de l'acide sulfurique sur le durol; troisième tétraméthylbenzine, **1**, 202. — Sur la pentaméthylbenzine et ses réactions avec l'acide sulfurique, **2**, 285.
- JACOBSEN (O.) et W. DEIKE. Synthèse de l'hémellithol, **2**, 284.
- JACOBSON (P.). Mercaptans ortho-amidés aromat., **2**, 750.
- JACOBSON (P.). Voy. A. BIEDERMANN.
- JACOBY (O.). Dérivés de l'acétophénone, de la cinnanilylméthylacétone et du benzile, **1**, 271.
- JAHODA (R.). Quelques nouv. sels de la papavérine, **1**, 731.
- JAMES (J.-W.). Dérivés de la taurine, **1**, 400. — Action du pentachlorure de phosphore sur le diéthylacétylacétate d'éthyle, **2**, 271. — Action du chlore sur les sulfocyanates organiques, **2**, 509.
- JANDRIER (E.). Sur le mononitro-acénaphtène, **2**, 755.
- JANNASCH (P.). Nouv. analyses de roches de la Norvège méridionale, **1**, 567. — Sur la prés. de la strontiane dans la heulandite, **1**, 567.
- JANNASCH (P.) et V. MEYER. Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote des mat. organ. par une seule et même combust., **1**, 463.
- JANOWSKY (J.-V.). Rech. sur les combinaisons azoïques, **2**, 408.
- JANOWSKI (J.-V.) et L. ERB. Sur les produits bromés et nitrés par substitut. directe des corps azoïques, **1**, 516. — Sur les dérivés halogénés de l'azo- et de l'hydrazo-benzine, **2**, 291. — Sur les produits de substitut. du parazotoluène, les hydrazo-bromobenzines et les hydrazobromotoluenes, **2**, 293.
- JAPP (F.) et J. RASCHEN. Action du sulfure phosphorique sur la benzophénone, **2**, 190.
- JAPP (F.) et W.-P. WYNNE. Action des aldéhydes et de l'ammoniaque sur le benzile, **2**, 194. — Sur l'imabenzile, **2**, 194.
- JAWEIN (L.). Sur la substance cristallisée du Kamala, **1**, 804.
- JENSCH (Ed.). Composit. chimique de quelques antiquités céramiques de la province de Brandebourg, **1**, 189. — Sur le phosphate tétracalcique et sur les scories des convertisseurs basiques, **1**, 164.
- JØRGENSEN (S.-M.). Sels roséorhodiques, **1**, 503. — Sels xanthorhodiques, **1**, 505. — Sels nitratopurpurorhodiques, **1**, 505. — Sels lutéocobaltiques, **2**, 505.
- JOFFRE (J.). Sur la valeur agricole du phosphate rétrogradé, **1**, 312, 370.
- JOLY (A.). Phosphates et arsénates d'argent et phosphates bimétalliques, **1**, 392.

JULIUS (P.). Composit. du rouge de Magdala, 1, 285. — Sur un nouv. diamidodinaphtyle, 1, 722.

K

- KAESWURM (A.). Sur les produits de condensat. des bases aromat. avec les aldéhydes, 1, 257.
- KAHLBAUM (G.-W.-A.). Appareil pour les tensions de vapeur, 1, 176. — Point d'ébullition des acides gras, 1, 176. — Thermorégulateur, 1, 177. — Infl. des variations de la pression atmosphérique sur le point d'ébullition des substances, 1, 383.
- KALMANN (W.). Nouv. méthode de titrage des solutions d'iode et dosage volumétrique des sulfites en prés. des hyposulfites, 2, 74.
- KARCZ (M.). Sur la glyoxaloxanthylène et ses dér., 2, 657.
- KASSNER (G.). Sur l'huile grasse de millet et sur ses principes cristallisables, 1, 519.
- KAST (A.). Sur le sort de quelques combinaisons chlorées dans l'organisme, 2, 458.
- KEHRMANN (Fr.). Nouv. classe de sels cobaltiques, 1, 396. — Sur les acides phosphotungstiques, 2, 502. — Sur la structure de quelques acides minéraux complexes et sur une méthode analytique de séparat. des acides phosphorique et tungstique, 2, 504.
- KEHRMANN (Fr.). Voy. R. NIETZKI.
- KELBE (W.). Prépar. des hydrocarb. en partant de leurs dér. sulfonés au moyen de la vapeur d'eau surchauffée, 1, 61. — Sur la prés. du cymène ordinaire et d'un carbure aromatique en C⁶H¹² dans les produits de la distill. de la résine, 1, 321.
- KELBE (W.) et N. de CZARNOMSKI. Action du brome et de l'eau sur l'acide α -méta-isocymène-sulfonique et constitution des acides méta-isocymène-sulfoniques α et β , 1, 601.
- KELBE (W.) et M. KOSCHNITZKY. Action du brome sur l'acide paracyménésulfonique en solut. aqueuse, 1, 696.
- KELBE (W.) et K. PATHE. Action du brome sur une solution aqueuse d'acide pseudocumènesulfonique et sur la tétraméthylbenzine (1. 2. 3. 4), 1, 422.
- KELBE (W.) et G. PFEIFFER. Sur les acides méta- et para-isobutylbenzoïques et sur l'isobutylbenzine, 1, 700.
- KELBE (W.) et H. STEIN. Action du brome sur les acides xylènesulfoniques, en solution aqueuse, 1, 694.
- KILIANI (H.). Sur l'arabinose, 1, 410. — Note préliminaire, 2, 141. — Sur la composition et la constitution de l'acide arabinose-carbonique et de l'arabinose, 2, 232.
- KINKELIN (Fr.). Voy. W. de MILLER.
- KISSER (E.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- KLASON (P.). Sur le sucre produit par l'intervention de la lichénine, 1, 775. — Sur les six acides toluènesulfoniques isomériques, 1, 780. — Substitution du groupe amidogène dans les combinaisons aromatiques par les groupes hydrothionique, et oxysulfuryle, 1, 901. — Sur les acides toluène-disulfoniques, 2, 147. — Synthèse de la cyaphénine, 2, 351. — Sur les acides sulfocyanique et cyanique libres et sur leurs combinaisons avec les éthers et avec les alcools, 2, 510.
- KLEEMANN (S.). Sur une curieuse réaction de l'acide malonique, 1, 581. — Action des alcalis sur les acétanilides et naphthalides nitrées, 1, 903. — Réduction de l'acide nitroopianique, 2, 577.
- KLEEMANN (S.). Voy. C. LIEBERMANN.
- KLEIN (D.) et E. FRÉCHOU. Sur le sucrage des moûts, cidres et poirés, et la fabricat. des vins de sucre, 1, 659.
- KLINGER (H.). Sur l'isobenzile et sur l'action de la lumière solaire sur quelques subst. organ., 1, 256.
- KLOBB (T.). Combinais. de l'ammoniaque avec les permanganates, 1, 391. — De quelques permanganates nouveaux, 2, 240.
- KLOBBIE (E.-A.). Nitramine dérivée de la mésidine, 2, 550.
- KLOBBIE (E.-A.). Voy. A.-P.-N. FRANCHIMONT.
- KLOTZ (C.). Voy. L. KNORR.
- KNORR (L.). L'ammoniaque considérée comme réactif des acétone doubles dans la position (1-4), 1, 63. — Rectificat., 1, 440. — Rech. synthétiques à l'aide de l'éther acéto-acétique, 1, 633. — Synthèses produites à l'aide de l'acéto-acétate d'éthyle. Transformat. de l'éther diacétosuccinique et de l'éther acéto-acétique en dérivés pyrroliques, 1, 811. — Sur une transformat. de la cinnamylhydrazine, 2, 202. — Sur l'isomérisation des dérivés du pyrazol obtenus en partant de l'éther benzoylacétylacétique et de l'éther benzylidénacétylacétique, 2, 315. — Observations sur le mémoire de Conrad et Limpach intitulé: « Synthèse de

- dérivés de la quinoléine au moyen de l'éther acétylacétique », 2, 443.
- KNORR (L.) et C. KLOTZ. Essai de réduction de l'oxylépidine et de la méthylloxylépidine, 1, 452.
- KNORRE (G. de). Emploi du nitroso- β -naphтол dans l'analyse quantitative, 2, 334.
- KOCH (F.). Voy. Th. CURTIUS.
- KOCH (H.). Voy. E. FISCHER.
- KOCK (E.). Format. de combinais. amidées halogénées par la réduct. des hydrocarbures nitrés, 2, 542. — Sur les dérivés du triphénylméthane 2, 518.
- KÖHLER (A.). Dér. nitrés du méthyluracile, 1, 589.
- KOENIGS (W.). Voy. J. COMSTOCK.
- KOENIGS (W.). Voy. B. HEYMANN.
- KOENIGS (W.) et J.-U. NEF. Sur la Py-phénylquinoléine et le Py-B-diquinolyle, 2, 157.
- KOHN (O.). Voy. E. NÖLTING.
- KOLLREPP (A.). Dérivés des paranitro-phénols chlorés, 1, 506.
- KOLOTOFF (S.). Sur le nitroéthane, 1, 160.
- KOPPE (M.). Voy. S. GABRIEL.
- KOSCHNITZKY (M.). Voy. W. KRLBE.
- KOSTANECKI (St. de). Sur la format. de l'acide euxanthique au moyen de l'euxanthone dans l'organisme animal, 1, 720. — Sur la synthèse de la β -orcine, 1, 788.
- KOSTANECKI (St. de). Voy. C. LIEBERMANN.
- KRAEMER (G.) et W. RÖTTCHER. Sur les rapports du pétrole avec les carbures d'hydrogène des goudrons de lignite et des goudrons de houille, 2, 108.
- KRAFFT (F.). Sur quelques paraffines normales élevées $C_{11}H_{22}$, 1, 57. — Sur quelques dérivés de la benzine à poids moléculaire élevé, 1, 321.
- KRASSER (F.). Sur la présence de l'albumine dans les membranes des cellules végétales; remarques sur la recherche microchimique des subst. albuminoïdes, 2, 455.
- KRAUT (K.). Action du platine ou du palladium sur l'oxygène chargé d'ammoniaque, 2, 127.
- KREKELER (V.). Action de l'acide sulfurique sur les acétones aromatiques, 1, 324. — Sur le groupe du penthio-phène, 1, 822.
- KREUSLER (U.). Sur la richesse en oxygène de l'air atmosphérique, 2, 135. — Y a-t-il formation de nitrates dans l'organisme des végétaux supérieurs (?), 2, 606.
- KROUSTCHOFF (K. de). Sur une nouv. disposition d'un appareil pour les synthèses hydrothermiques, 2, 128.
- KRUIS (I.). Voy. B. RAYMAN.
- KRÜSS (G.). Sur les oxydes d'or, 1, 115. — Spectroscope universel pour l'analyse qualitative et quantitative, 1, 179. — Sur le poids atomique de l'or, 1, 558. — Sur le chlorure aurique sublimé, 1, 560.
- KRÜSS (G.) et L.-F. NILSON. Sur le poids atomique du thorium, 2, 442. — Sur les terres et sur l'acide niobique de la fergusonite, 2, 495. — Sur le produit de la réduction du fluoniobate de potassium par le sodium, 2, 499. — Sur le fluogermanate de potassium, 2, 501.
- KRÜSS (G.) et H. SOLEREDER. Sur la réductibilité des sulfosels inorganiques par l'hydrogène, 1, 182.
- KUES (W.) et C. PAAL. Sur deux nouv. acides diacétoniques, 1, 790. — Synthèse de l' α -phénylthiophène, 1, 816.
- KUPFERSCHLAGER (I.). Observat. sur le procédé de M. Weil pour le dosage volumétrique du zinc gris en poudre, 1, 312, 657. — Une dernière observat. à la réponse de M. Weil, 2, 99.
- KÜSEL (A.). Sur la constitut. de l'acide anikuvitonique, 1, 136.
- KÜTTNER (P.). Voy. A. CLAUS.

L

- LACHOWICZ (Br.). Absorption de la chaleur rayonnante par les liquides, 1, 938.
- LA COSTE (W.) et F. VALEUR. Sur l'acide quinoléine-disulfonique et ses dérivés, 1, 631. — Dér. de l'ac. α -quinoléinedisulfonique, 2, 815.
- LACRE (M. de). Sur l'alcool éthylique bichloré, 1, 939.
- LACROIX (A.). Sur un mode de reproduction du corindon, 2, 134.
- LADENBURG (A.). Sur la constitut. des bases de la série pyridique, 1, 73. — Sur la pentaméthylènediamine et la tétraméthylènediamine 1, 202. — Sur le pouvoir rotatoire des bases pipéridiques, 1, 352, 451. — Synthèse de la conicine active, 1, 352. — Sur l'identité de la cadavérine et de la pentaméthylènediamine, 1, 654; 2, 603. — Constitut. de la benzine, 1, 778. — Sur la pyrrolidine, 1, 815. — Prépar. du corps de la série pyridique correspondant au styrène, 1, 702. — Sur la série pipéridique, 2, 763. — Constitut. de la tropine, 2, 764.
- LADENBURG (A.) et F. PRINZ. Sur la daboisine, 2, 604.

- LAFONT (J.). Action de l'ac. acétique cristallisable sur le citrène, **2**, 769, 777. — Action de l'ac. formique sur le camphène, **2**, 770, 781.
- LAFONT (J.). Voy. G. BOUCHARDAT.
- LANDOLT (H.). Sur la durée de la réaction entre les acides iodique et sulfureux, **1**, 910.
- LANG (E.). Action des composés zinc-alcooliques sur l'éther malonique, **1**, 581. — Dérivés du furfurane obtenus au moyen de la phloroglucine et du chloracétylacétate d'éthyle, **1**, 721. — Sur les dédoublements de l'éther acétomalonique et de ses homologues, **2**, 363.
- LANG (E.). Voy. A. HANTZSCH.
- LANGÉ (G.). Voy. E. LELLMANN.
- LANGE (M.). Nouv. mode de synthèse de mat. color. azoïques mixtes au moyen de diamines aromatiques, **1**, 473.
- LATCHINOFF (P.). Sur les acides cholanique, choléidanique et pseudocholeïdanique, **1**, 165. — Sur les acides isocholanique et isobillanique, **1**, 169.
- LAUGIER (P.). Action de l'acide sélénieux sur le bioxyde de manganèse, **1**, 915.
- LAWSON (A.-Th.). Voy. Th. ZINCKE.
- LEATHER (J.-W.). Voy. R. ANSCHÜTZ.
- LEDENSHAUM (M.). Sur la quantité d'oxygène absorbée dans le dédoublement de l'hémoglobine en albumine et hématine, **2**, 608.
- LE CHATELIER (H.). Sur la loi de Dulong et Petit appliquée aux gaz, **1**, 1. — Nouv. thermomètre destiné à la mesure des températ. élevées, **1**, 2. — Sur une loi des chal. latentes, **1**, 4, 289. — Sur la déterminat. de quelques points de fusion et de décomposition aux températures élevées, **1**, 300, 339. — Sur les chaleurs latentes de dissociation, **1**, 482. — Sur la réaction de l'acide sulfurique monohydraté sur le cuivre à froid et en l'absence de l'air, **1**, 739. — Oxydat. lente de l'argent à 250° en tubes scellés, **1**, 834. — Sur la constitution des argiles, **1**, 913; **2**, 116. — Sur les chaleurs spécifiques moléculaires des corps gazeux, **2**, 122. — Sur les lois des équilibres chimiques, **2**, 161. — Sur la chaleur spécifique moléculaire des vapeurs, **2**, 161. — Sur l'oxydation de l'argent, **2**, 342.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. Fluorescence des composés du manganèse, soumis à l'effluve électrique dans le vide, **1**, 385. — Sur les matières fluorescentes, **1**, 551.
- LECHENIER (A.). Voy. W. SPRING.
- LEDERER (G.). Voy. Th. CURTIUS.
- LEHMANN (F.). Voy. O. WALLACH.
- LELLMANN (E.). Addition aux notices cristallographiques sur l' α -nitro- β -acétonaphtalide et l'orthonitrobenzylaniline, **1**, 138. — Méthodes générales pour déterminer la constitution des diamines aromatiques, **1**, 261. — Préparation de la β -nitronaphtaline, **2**, 72. — Rech. préliminaires sur la phénylpipéridine, **2**, 318.
- LELLMANN (E.) et O. BONHOEFFER. Sur l'introduct. du groupe carboxyle dans les hydrocarbures aromatiques, **1**, 325.
- LELLMANN (E.) et G. LANGÉ. Sur la quinoléine, **2**, 766.
- LELLMANN (E.) et A. REMY. Sur la réaction de Sandmeyer, **1**, 260. — Rech. sur la naphthaline, **1**, 279.
- LELLMANN (E.) et C. SCHLEICH. Sur l'éther de l'acide nitrobenzylmalonique, **1**, 936.
- LELLMANN (E.) et C. STICKEL. Dérivés benzyléniques, **1**, 254.
- LEONE (T.) et V. OLIVIERI. Distillat. sèche de l'ac. pyridinesulfonique, **1**, 74.
- LEPETIT (R.). Action des trois aldéhydes nitrobenzoïques sur un mélange d'éther acétylacétique et d'ammoniaque, **2**, 443.
- LEROY (A.-J.). Sur les benzines bromées, **2**, 210, 610.
- LESCŒUR (H.). Sur la vitesse de dissociat. **1**, 30. — Sur les relations de l'efflorescence et de la déliquescence des sels avec la tension maximum des solutions saturées, **1**, 153. — Sur les tensions maxima de vapeur de l'acétate de soude, **1**, 155. — La dissociation du sulfate de cuivre. Réponse à une observation de M. Muller-Ezrbach, **1**, 377. — Sur les hydrates de l'arséniate de soude, **1**, 755. — Sur les hydrates de chlorure de baryum, **2**, 29. — Sur la dissociation de l'acide oxalique hydraté, **2**, 112.
- LEUCKART (R.). Sur le carvéol, le bornéol et le menthol, **1**, 616.
- LEUCKART (R.) et E. BACH. Action du formiate d'ammonium sur l'aldéhyde benzoïque et la benzophénone, **1**, 562. — Sur la bornylamine, **1**, 616.
- LEUCKART (R.) et A. HERMANN. Sur le nitrotolylglycolle et l'oxydihydrotoluquinexaline, **2**, 446.
- LEVALLOIS (A.). Caractères de l'huile d'olive, **1**, 963.
- LEVY (L.-E.). Vert de thiophène, **2**, 73.
- LEVY (L.). Réactions colorées des acides titanique, niobique, tantalique et stannique, **1**, 460. — Réactions

- colorées des acides arsénique, vanadique, molybdique et arsénieux, et des oxydes d'antimoine et de bismuth, **1**, 460.
- LEWY (L.). Rech. sur les toluidines, **1**, 782.
- L'HÔTE (L.). Recherche et dosage de l'alumine dans le vin et le raisin, **2**, 135.
- L'HÔTE (L.). Voy. CH. GIRARD.
- LIEBERMANN (C.). Dérivés de l'acide opianique, **1**, 704. — Recherches sur la constitution de l'acide azoopianique, **1**, 712. — Sur un isomère de l'hémipinimide, **1**, 713. — Sur la coccérine de la cochenille vivante, **2**, 208. — Sur l'acide azoopianique et un nouveau dérivé de l'indigo, **2**, 429.
- LIEBERMANN (C.) et O. BERGAMI. Sur l'alcool coccérylique et l'acide coccérique, **2**, 358. — Sur l'ac. rubérythrique, **2**, 756.
- LIEBERMANN (C.) et S. KLEEMANN. Dérivés de l'acide opianique, **1**, 706. — Sur l'éthérifical. de l'ac. opianique, **2**, 578.
- LIEBERMANN (C.) et ST. DE KOSTANECKI. Sur les spectres des oxyanthraquinones méthylées, **1**, 619. — Sur la synthèse d'oxyanthraquinones par les acides benzoïque et métaoxybenzoïques, **1**, 902.
- LIEBERMANN (C.) et P. SEIDLER. Sur l'opiaurine, **2**, 604.
- LIEBERMANN (C.) et W. WENSE. Sur les oxy-anthraquinones à propriétés colorantes, **2**, 426.
- LIEBRECHT (A.). Sur l'hydrogénation de la nicotine, **1**, 364.
- LIEBRECHT (A.). Voy. A. EINHORN.
- LIMB (C.). Voy. E. MAUMENE.
- LIMPACH (L.). Voy. M. CONRAD.
- LIMPRICHT (H.). Sur les sulfazides, **2**, 400, 556.
- LINCK (G.). Borotungstate de cadmium, **1**, 562.
- LINOSSIER (G.). Sur une combinaison de l'hématine avec le bioxyde d'azote, **1**, 758.
- LIPP (A.). Sur la tétrahydricoline, **1**, 355. — Sur les acides para- et ortho-nitrophényloxyacrylique, **2**, 179.
- LIPPMANN (E.). Sur la déshydrogénation au moyen du peroxyde de benzoyle, **1**, 592.
- LIPPMANN (E.) et F. FLEISSNER. Synthèse d'un acide oxyquinoléinecarbonique, **1**, 358.
- LIPPMANN (E.-O. DE). Sur un nouv. galactane et sur quelques propriétés du galactose, **2**, 521.
- LIST (R.). Produits de condensat. de la sulfo-urée avec l'acétoacétate d'éthyle, **1**, 587.
- LIVACHE (A.). Sur l'oxydation des huiles, **1**, 60.
- LLOYD (R.). Transformat. des homologues du phénol en amines primaires et secondaires, **2**, 388.
- LOBRY DE BRUYN (C.-A.). Sur l'acide éthénylglycolique, **2**, 275.
- LOCHER (M.). Voy. J.-H. ZIEGLER.
- LOCHERT (H.). Combinais. du glycol avec quelques aldéhydes, **2**, 337, 674, 716. — Action du brome sur les combin. des aldéhydes avec le glycol, **2**, 718.
- LODTER (W.). Voy. E. BAMBERGER.
- LOEB (M.). Amidines substituées, **1**, 134.
- LOEBISCH (W.-F.) et P. SCHOOP. Recherches sur la strychnine, **1**, 910.
- LOEW (O.). Actions catalytiques, **1**, 553.
- LONGI (A.). Dosage de l'azote contenu dans les mat. organ. naturelles, **1**, 122.
- LOO (H. VAN). Voy. O. FISCHER.
- LOPATINE (N.). Action de l'aniline sur l'éther diéthylsuccinique dibromé, **2**, 728.
- LORIN. Fonction chim. de l'inosite, **2**, 235.
- LOSANITSCH (S.-M.). Analyse de quelques eaux minérales, **2**, 75.
- LOUGHLIN (C.-S.-M.). Voy. C.-E. COLBY.
- LOUGUININE (W.). Voy. BERTHELOT.
- LOVITON. Régulateur de température, **1**, 834.
- LOWMAN (O.). Voy. L. CLAIKEN.
- LUNGE (G.) et R. SCHOCH. Réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de chaux; constitution de celui-ci, **2**, 262.
- LWOFF (J.). Quelques acides gras retirés de l'essence de résine, **2**, 312.

M

- MAGNAIR (D.-S.). Voy. W. BOTT.
- MAGNAGHI (P.). Voy. G. CIAMICIAN.
- MAGNANINI (O.). Sur les acides isopropylphénylcinnamiques et isopropylphénylparaméthylcoumarique et sur l'isopropylloxaméthylstilbène, **1**, 593.
- MALBOT (H.). Préparat. des isobutylamines, des propylamines et des isoamylamines, **1**, 957.
- MALERRA (C.). Analyse de l'urine par l'hypobromite de sodium, **1**, 656.
- MANSFELD (W.). Dér. du disulfure diéthylénique, **1**, 571.
- MAQUENNE (L.). Principales constantes physiques de l'inosite, **1**, **2**. —

- Recherches sur l'inosite, **1**, 289. — Préparation, propriétés et constitution de l'inosite, **1**, 290. — Sur quelques dérivés et sur la fonction chimique de l'inosite, **2**, 1, 58. — Sur la dambonite et le dambose, **2**, 81. — Identité du dambose et de l'inosite, **2**, 162. — Quelques dér. de l'ac. saccharique et de l'ac. mucique, **2**, 719. — Appareil servant à déterminer les points de fusion, **2**, 771.
- MARGOTTET (J.). Voy. P. HAUTE-FEUILLE.
- MARKOWNIKOFF (W.). Les hydrocarbures arom. du pétrole du Caucase, **1**, 465.
- MARKOWNIKOFF (W.) et J. SPADY. Constitut. des carbures C^*H^{*2} du pétrole du Caucase, **2**, 723.
- MARKWALD (W.). Sur la méthylthialdine, **1**, 569.
- MARQUARDT (A.). Sur quelques dérivés de la tribenzylamine, **1**, 212. — Dér. alcooliques du bismuth, **2**, 654.
- MASON (A.-T.). Diamines diatomiques, **1**, 64. — Dér. de condensat. de l'éthylènediamine, **1**, 804.
- MAUMENÉ (E.). Sur les alliages de platine, fer et cuivre, **1**, 3, 39. — Malaxeur effectuant le mélange immédiat des dissolut. **1**, 4. — Sur les tensions de dissociation de l'hydrate de chlore et du carbonate de chaux, **1**, 4. — Sur la saccharine azoto-sulfurée de Fahlberg, **1**, 92, 146. — Sur l'eau de cristallisation des aluns, **1**, 659. — Sur les hydrates de sélénure de potassium, **1**, 738. — Sur les aluns, **1**, 743. — Observations diverses, **1**, 914. — Oxydat. du sucre par MnO^*K , **2**, 610. — Action de l'eau de chlore sur l'ammoniaque, **2**, 610. — Sur l'inactose du sucre neutre, **2**, 771, 773.
- MAUMENÉ (E.) et LIMB (C.). Marche à suivre pour obtenir les hydrates définis, **2**, 771, 777.
- MAYER (F.). Produits de réduction du trinitropseudocumène, **2**, 288. — Acide nitropseudocumidinesulfonique, **2**, 734.
- MAZZARA (G.). Constitut. du phénylazothymol et du phényldisazothymol, **1**, 66. — Sur le phénylazo- et le phényldisazocarvacrol, **1**, 66. — Sur quelques nouv. dér. azoïques du carvacrol, **1**, 67.
- MAZZARA (G.) et G. POSSETTO. Sur le diamido-oxaméthyltriphenylméthane, **1**, 64.
- MELDOLA (R.). Notes diverses, **2**, 195.
- MELDOLA (R.) et F.-W. STREATFIELD. Constitut. des dérivés azoïques et diazoïques, **2**, 182.
- MÉLIKOFF (P.). Dérivés de l'acide tiglique, **1**, 166. — Structure des acides chloroxybutyrique et bichloroxybutyrique, **2**, 167.
- MENCHOUTKINE (N.). Constantes de vitesse des alcools primaires dans la form. des éthers composés, **1**, 169.
- MENDÉLÉEFF (D.). Sur l'association chimique de l'ac. sulfurique et de l'eau dans ses rapports sur les variations du poids spécifique et les phénomènes calorifiques concomitants, **1**, 110.
- MENDINI. Dérivés de l'imide pyrotartrique et de l'imide citraconique, **1**, 59.
- MENSCHING (J.) et V. MEYER. Sur la densité de vapeur du zinc, **1**, 390. — Sur un pyromètre et sur la densité de vapeur de l'iodure de potassium, **1**, 938. — Sur la manière d'être du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine au rouge blanc, **2**, 490.
- MENTE (A.). Voy. H. OST.
- MENTHA (E.). Sur l'azotoluène monochloré, **1**, 339.
- MENTHA (E.) et K. HEUMANN. Sur les dérivés de l'azobenzine parachlorée, **1**, 337. — Sur le cyanoazobenzol et l'acide azobenzolparacarbonique, **1**, 338.
- MENTHA (E.). Voy. K. HEUMANN.
- MERCK (C.-E.). Sur l'ecgonine, **1**, 361.
- MERLING (G.). Combinais. qui se forment par l'action du brome sur la diméthylpipéridine, **1**, 363.
- MERMET (A.). Quelques expériences de cours, **1**, 306, 370.
- MERTENS (ED.). Action des amines sur l'ac. phthalylacétique, **1**, 135.
- MERTENS (K.-H.). Action de l'acide nitrique étendu sur la mono- et sur la diméthylaniline, **1**, 602.
- MERZ (V.). Sur la méthylphénazine, **1**, 444.
- MERZ (V.) et P. MÜLLER. Transformat. du phénol en monophényl- et diphenylamine, **1**, 417. — Mono- et ditolylamines dérivées des trois crésols isomères, **1**, 965.
- MERZ (V.) et C. RIS. Sur la formation d'ortho- et de paranitraniline au moyen des nitrophénols correspondants, **1**, 512. — Action de l'éthylènediamine sur la pyrocatechine, **2**, 329.
- MERZ (V.) et W. WEITH. Sur la dioxy- et la dithiodiméthylaniline, **1**, 426.
- METTEGANG (H.). Voy. A. BERTHSEN.
- MEYER (H.). Sur quelques sels de l'acide lactique, **1**, 766.
- MEYER (L.). Action du tétrachlorure de carbone sur les oxydes, **2**, 174. — Appareil pour les distillat. fractionnées sous pression réduite, **2**, 488.

- MEYER (V.). Sur quelques métaux, **1**, 764. — Sur la préparation de l'acide β -iodopropionique, **1**, 765. — Sur les combinaisons thiodiglycoliques, **1**, 817. — Sur l'acide α -thiophénique et ses relations avec les acides carbonés normaux du thiophène, **1**, 906. — Aldéhyde isophthalique, **2**, 736.
- MEYER (V.). Voy. G. DACCOMO.
- MEYER (V.). Voy. R. DEMUTH.
- MEYER (V.). Voy. P. JANNASCH.
- MEYER (V.). Voy. J. MENSCHING.
- MEYER (V.) et F. MÜNCHMEYER. Contribution à l'étude des lactones, **1**, 519.
- MEYER (V.) et A.-W. WARRINGTON. Recherches sur les acétoximes, **2**, 374.
- MICHAEL (A.). Procédé facile de préparation des acides gras bromés, **2**, 361. — Action de l'acide acétique et de quelques-uns de ses dérivés sur le pentachlorure de phosphore, **2**, 362. — Sur la constitution de l'acide triméthylénetricarbonique, **2**, 364. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'acétanilide, **2**, 398. — Sur l'addition du sodacétylacétate d'éthyle et du sodomalonnate d'éthyle aux éthers des acides non saturés, **2**, 520. — Nouvelles réactions avec le sodacétylacétate d'éthyle et le sodomalonnate d'éthyle, **2**, 521. — Réduction des acides α -et allo- α -bromocinnamiques en acide cinnamique, **2**, 532. — Action de l'éther oxalique sur la résorcine, **2**, 736.
- MICHAEL (A.) et G.-M. BROWNE. Hydroxylamines aromatiques, **2**, 548.
- MICHAEL (C.) et A. SALTZFEFF. Contribution à l'histoire des acides oxystériques de différentes provenances, **2**, 516.
- MICHAELIS (A.). Sur les dérivés organiques du bismuth et l'atonicité de cet élément, **1**, 554. — Sur la sodiumphénylhydrazine, **1**, 702. — Sur la densité de vapeur du tétrachlorure de tellure et sur l'atonicité du tellure, **2**, 491.
- MICHAELIS (A.) et U. PAETOW. Sur les combinaisons benzylarsiniques, **1**, 214.
- MICHAELIS (A.) et A. POLIS. Sur la triphénylbismuthine et ses dérivés, **1**, 605.
- MICHAELIS (A.) et A. REESE. Sur les combinaisons aromatisées de l'antimoine, **1**, 219.
- MICHAELIS (A.) et FR. SCHMIDT. Sur les monobenzoyl- et les dibenzoylphénylhydrazines isomériques, **1**, 794. — Sur la benzoylphénylhydrazine dissymétrique, **2**, 731.
- MICHAELIS (A.) et L. WERTZ. Sur la trianisylarsine et ses dérivés, **1**, 604.
- MICHEL (L.). Sur la reproduction artificielle de la pyromorphite, de la mimétèse et des variétés intermédiaires, **2**, 134.
- MIELCKE (P.). Voy. A. CLAUS.
- MIKHAILOFF (V.) et G. CHLOPINE. Sur l'état gélatineux des substances protéiques, **1**, 165.
- MILLER (W. de). Condensat. de la quinaldine avec les aldéhydes, **2**, 768.
- MILLER (W. de) et FR. KINKELIN. Produits de réduct. de l'aldéhyde méthanitro- α -méthylcinnamique, **1**, 273.
- MILLOT (A.). Sur le dosage du zinc gris, **1**, 370. — Sur la désinfection des flegmes, **1**, 481. — Produits d'oxydat. de la matière noire azulmique obtenue par l'électrolyse du charbon de corne purifié dans un courant de chlore, en solution ammoniacale, **2**, 238, 610.
- MILONE (U.). Salicylates monobasiques, **1**, 62.
- MÖHLAU (R.). Format. d'acridine, **1**, 359. — Action de l'acide chlorhydrique concentré sur la nitrosodiméthylaniline, **1**, 517. — Sur les propriétés colorantes des colorants azoïques dér. de la benzidine, **1**, 529.
- MÖHLAU (R.) et C. HOFFMANN. Sur les éthers hypochloreux des combinaisons isonitrosées, **2**, 357.
- MOISSAN (H.). Anomalies observées dans la préparation électrolytique du fluor, **2**, 674.
- MOOS (F.). Produits de condensat. de l'éthylénaniline avec les aldéhydes, **2**, 183, 723.
- MORAWSKI (TH.) et J. STINGL. Sur la graisse des graines de soja, **2**, 367. — Sur la nature des matières sucrées des graines de soja, **2**, 367.
- MORIN (CH.). Sur le tania des baies de sorbier, **1**, 482. — Alcools produits dans la fermentat. de la glycérine par le bacillus butylique. Format. d'alcool amylique normal, **2**, 771, 802.
- MORIN (CH.). Voy. E. CLAUDON.
- MÜHLERT (F.). Action de l'acétamide sur l' α -chloroquinoléine, **2**, 766.
- MULDER (E.). Points de fusion et d'ébullition du bromure de cyanogène, **2**, 270. — Sur un produit d'addition du cyanurate normal d'éthyle avec le bromure de cyanogène, **2**, 270.
- MÜLLER (J.-A.). Sur l'influence de la pression et de la température dans l'action du chlorure de potassium

- sur la méthylamine brute carbonatée, **1**, 379. — Sur une nouvelle classe de ferro- et de ferricyanures, **1**, 955.
- MÜLLER (F.-C.-G.). Appareils de cours, **1**, 107.
- MÜLLER (P.). Voy. V. MERZ.
- MÜLLER (W.). Sur la relation entre les chaleurs spécifiques des gaz, leur poids moléculaire et le nombre d'atomes renfermés dans leurs molécules, **2**, 248. — Acide métaméthylcinnamique et ses dérivés, **2**, 530.
- MÜLLER-ERZBACH. W. Constitut. des sels hydratés (nitrates et oxydes), d'après leur tension de vapeur, à la température ordinaire, **1**, 178. — Dissociat. du sulfate de cuivre hydraté, **1**, 179. — Dissociat. du phosphate de sodium et mesure déduite de sa tension de vapeur pour l'affinité chimique de l'eau de cristallisation, **1**, 552. — Sur la relation entre l'affinité chimique et la température, **2**, 124. — Hydrates de la baryte et de la strontiane, **2**, 495.
- MÜNCHMEYER (F.). Réactions de quelques dialdéhydes et acétones, **1**, 967.
- MÜNCHMEYER (F.). Voy. V. MEYER.
- MUNRO (J.-M.-H.). Formation et décomposition des nitrates et des nitrites en solution dans les eaux de rivière et de source, **2**, 255.
- MUTHMANN (W.). Sur la question des combinaisons argentées, **2**, 131. — Notice sur l'acide cinchonique, **2**, 160.
- MYLIUS (F.). Contribution à l'étude de l'hydroquinone et de l'acide formique, **1**, 204. — Note sur les alcoolates de quinidine, **1**, 360. — Sur l'iodure d'amidon bleu et sur l'acide iodocholique bleu, **2**, 461.
- benzoates de nitrophenyle et leurs produits de décomposition, **1**, 697. — L'acide sulfurique envisagé comme véhicule de l'iode, **1**, 945. — Préparat. de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène, au moyen de l'appareil de Kipp, **2**, 494.
- NIEMENTOWSKI (St.). Combinaisons anhydridiques, **2**, 741.
- NIETZKI (R.). Prépar. de la quinone, et de l'hydroquinone, **1**, 250. — Sur la constitution des safranines, **1**, 433. — Sur les mat. color. du groupe de la safranine, **1**, 467. — Sur la constitution de l'acide nitranilique, **2**, 148.
- NIETZKI (R.) et Th. BENKISER. Sur les acides croconique et leuconique, **1**, 207, 265.
- NIETZKI (R.) et O. GOLL. Sur les azonaphthalines, **1**, 231.
- NIETZKI (R.) et A.-L. GUITERMANN. Sur les acides naphtholcarboniques, **2**, 569.
- NIETZKI (R.) et E. HAGENBACH. Tétramidobenzine et ses dérivés, **2**, 145.
- NIETZKI (R.) et FR. KEHRMANN. Quinones secondaires et tertiaires, **2**, 152.
- NIETZKI (R.) et J. PREUSSER. Constitution de la dinitrohydroquinone et formation de l'acide nitranilique, **2**, 423.
- NIETZKI (R.) et T. STEINMANN. Sur la purpurogalline, **2**, 546.
- NILSON (L.-F.). Voy. G. KRÜSS.
- NOAH (E.). Sur la penta-oxyanthraquinone et l'anthrachryson, **1**, 233. — Synthèse de la xanthopurpurine et de la purpurine, **1**, 904.
- NELTING (E.). Notices, **1**, 138.
- NELTING (E.) et C. GEISSMANN. Sur les dérivés nitrés du paraxylène, **1**, 128.
- NELTING (E.) et O. KOHN. Sur les dér. sulfoconjugués de la xylydine, **1**, 129. — Sur la méta- et la paraphénylènediphénylacétone (iso- et tétréptalophénone), **1**, 131. — Sur la méta- et le paraphénylènediphénylcarbonyl (iso- et tétréptalophénone), **2**, 387.
- NELTING (E.) et Th. STRICKER. Sur les métadiamines mono- et dialcooliques, **1**, 430.
- NERDLINGER (H.). Sur l'oxydation de l'acide myristique pur par l'acide azotique, **1**, 579.
- NORDENSKIÖLD (A.-E.). Sur le poids atomique de l'oxyde de gadolinium, **1**, 392.
- NOURRISSON (C.). Contribut. à l'étude des acides bromoorthotoluyliques et bromophtaliques, **2**, 528.
- NUTH (G.). Dér. du furfurane, **2**, 431.

O

- ECONOMIDÈS (L.). Rech. sur les ké-
tines, **1**, 573.
 ECONOMIDÈS (L.). Voy. K. HEUMANN.
 OGIALORO (A.). Synthèse de l'acide
méthylatropique, **1**, 596.
 OLDBACH (H.). Sur la β -méthyltétramé-
thylènediamine et la β -méthylpyrro-
lidine, **2**, 760.
 OLIVERI (V.). Voy. F. CANZONERI.
 OLIVERI (V.). Voy. T. LEONE.
 OPPENHEIMER (H.). Sur les produits
de condensat. de l'aldéhyde téréphtha-
lique avec les hydrocarbures, **1**, 525.
 ORLOFF (P.). Glycérine hexylique, **1**,
167. — Hexylglycérine dér. de l'al-
lyldiméthylcarbinol, **1**, 408.
 OSMOND (F.). Sur une réaction pou-
vant servir au dosage colorimétrique
du phosphore dans les fontes et les
aciers, **1**, 738, 745.
 OST (H.) et A. MENTE. Imide oxalique,
1, 960.
 O'SULLIVAN (C.). Sur les sucres con-
tenus dans quelques céréales et
dans les grains germés, **2**, 284.
 OTTO (R.). Sur l'ac. métamonosulfoné
de la sulfobenzide. Contribut. à l'é-
tude des acides sulfosulfonés, **1**,
137. — Action de la potasse en fu-
sion sur la sulfobenzide et la sulfo-
toluide, **1**, 138. — Sur la non-exis-
tence de l'acide phénylsulfine-acétique
de Claesson, **1**, 341. — Sur les
sulfone-acétones, **1**, 425. — Sur le
phénylsulfonate de phényle et le
paracrésylsulfonate de phényle, **1**,
693. — Action du chlorure cyanu-
rique et de la diamide chlorocyanu-
rique sur les phénols des séries
supérieures, **2**, 660.
 OTTO (R.) et A. ROESSING. Action du
monosulfure de potassium sur les
disulfures alcooliques et sur les
éthers des acides thiosulfoniques,
1, 340. — Sur un acide disulfoné
de /a sulfobenzide, **1**, 341. — Sur
la synthèse de disulfures alcool-
iques mixtes, **1**, 342. — Action de
la potasse sur les disulfures alcool-
iques mixtes, **2**, 149. — Action de
la potasse sur la phénylénémétadi-
phénylsulfone; préparat. de l'éther
diphénylsulfonephénylique, **2**, 198.
 OUDEMANS (A.-C.). Sur la relation entre
le caractère chimique et le pouvoir
rotatoire des subst. actives, **2**, 247.
 Décomposition du chlorochromate
et du fluochromate potassiques
sous l'infl. de la chaleur, **2**, 265.
 OUVARD (L.). Voy. L. TROOST.

P

- PAAL (C.). Sur la constitut. de l'a-
cide pyrottritarique, **2**, 434, 587.
 PAAL (C.). Voy. (F.) DIETRICH.
 PAAL (C.). Voy. (W.) KUES.
 PAAL (C.) et C.-W.-TH. SCHNEIDER.
 Sur l'orthodiméthylpyrrylphénol et
sur l'acide métadiméthylpyrrylben-
zoïque, **1**, 459. — Synthèse de dé-
rivés du pyrrol, **1**, 808.
 PADÉ (L.). Adulteration du papier à
filtrer, **1**, 242, 290. — Sur les fal-
sifications des cafés verts et torré-
fiés, **1**, 501.
 PAETOW (U.). Voy. A. MICHAELIS.
 PAMPEL (O.) et G. SCHMIDT. Contribu-
t. à l'étude des acétones, **1**, 415.
 PANAJOTOFF (G.). Orthoparadiméthyl-
quinaldine, **1**, 628.
 PAPASOGLI (G.). Voy. (A.) BARTOLI.
 PATHE (K.). Voy. W. KELBE.
 PEBAL (L.). Notices, **1**, 398.
 PECHARD. Voy. H. DEBRAY.
 PECHMANN (H. DE). Voy. P.-S. BUR-
TON.
 PECHMANN (H. DE). Voy. H. CORNE-
LIUS.
 PECHMANN (H. DE) et K. WERSARG.
 Sur la diisonitroso-acétone, **1**, 767.
 PENFIELD (L.-S.). Voy. L.-L. WELLS.
 PERGER (H. DE). Action de l'éther
acétylacétique et de l'acétonedicar-
bonate d'éthyle sur les dérivés hy-
droazoïques, **1**, 72.
 PERKIN (A.-G.) et W.-H. PERKIN JUN.
 Sur le kamala, **1**, 731.
 PERKIN (W.-H. jun.). Action du bro-
mure de triméthylène sur les éthers
acétoacétique, benzoylacétique et
acétonedicarbonique, **1**, 770.
 PERKIN (W.-H. jun.). Voy. H.-G.
COLMAN.
 PERKIN (W.-H. jun.). Voy. A.-G.
PERKIN.
 PERKIN (W.-H. jun.) et P.-C. FREER.
 Sur l'acétotriméthylénecarbonate d'é-
thyle, **1**, 772.
 PÉTER (M.). Action des huiles sur la
lumière polarisée, **2**, 483.
 PETERS (K.). Sur l'acide linoléique, **1**,
581.
 PETERSEN (F.). Voy. A. LADENBURG.
 PFEIFFER (G.). Sur les dérivés halo-
génés des bases pyridiques et des
acides pyridine-carboniques, **2**, 439.
 PFEIFFER (G.). Voy. A. HANTZSCH.
 PFEIFFER (G.). Voy. W. KELBE.
 PFORDTEN (O. von der). Rech. sur le
titane, **1**, 187, 761. — Sur le degré
inférieur d'oxydation de l'argent,
2, 258.

- PHILIP (M.). Voy. E. BAMBERGER.
- PHILIPS (B.). Sur la triphénylarsine, **1**, 213.
- PICCARD (J.). Sur la cantharidine et les dérivés de l'orthoxyène, **1**, 264.
- PICKEL (M.). Quelques combinais. de la phénylhydrazine, **1**, 211.
- PICTET (A.). Sur l' α -phénylindol, **1**, 230.
- PIESZEK (E.). Voy. A. CLAUS.
- PIUTTI (A.). Rech. sur l'acide phthalylaspartique, **1**, 597. — Synthèse de l'éther trimésique, **2**, 298.
- PIZZARELLO (A.). Décomposit. des vapeurs de corps organ. par l'étincelle d'induction, **1**, 56.
- PLAATS (J.-D. van der). Dessicat. des gaz, **2**, 247. — Sur le brome, **2**, 252.
- PLÖCHL (J.). Sur l'acide phénylglycidique, **2**, 181. — Sur une synthèse de bases pyridiques, **2**, 203.
- PLUGGE (P.-C.). Sur une nouv. méthode de séparat. des alcaloïdes de l'opium, **2**, 604. — Une réaction de la narcéine, **2**, 605.
- PŒHL (A.). Sur quelques propriétés biochimiques des microorganismes en général et sur la production de ptomaines par le bacille du choléra en particulier, **1**, 654.
- POLIKIEV (H.). Voy. J. BERLINER-BLAU.
- POLIS (A.). Combinais. aromat. du plomb, **2**, 725.
- POLIS (A.). Voy. A. MICHAELIS.
- POLONOWSKA (N.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- POLSTORFF (K.). Sur la concessine, **1**, 362. — Sur l'oxydimorphine, **1**, 828.
- POPPER (A.). Poids atomique de l'antimoine, **1**, 391.
- POSSETTO (G.). Voy. G. MAZZARA.
- PREIS (C.) et B. RAYMANN. Sur la décomposit. du sulfo-arséniate de sodium par l'azotate d'argent, **1**, 892.
- PREUSSER (J.). Voy. R. NIETZKI.
- PUKALL (W.). Sur la réaction de Griess appliquée aux amidophénols et sur quelques dérivés de l'orthobenzine-azoresorcine, **2**, 552.
- PURDIE (J.). Action des alcoolates métalliques sur un mélange d'éthers-acides et d'alcools, **2**, 354.
- RACH (C.). Action de l'acide cyanhydrique naissant sur l'acétysuccinate d'éthyle, **1**, 406.
- RACH (C.). Voy. C.-A. BISCHOFF.
- RADIGUET. Voy. D. TOMMASI.
- RAIMANN (E.). Sur la graisse de la cochenille, **1**, 60.
- RAMSAY (W.) et S. YOUNG. Sur la déterminat. des forces élastiques des vapeurs par les méthodes statique et dynamique, **1**, 104. — Remarques au sujet d'une note de M. Kahlbaum sur le point d'ébullit. des acides gras, **1**, 384.
- RAOULT (Em.). Tensions de vapeurs des dissolutions faites dans l'éther, **1**, 384.
- RASCHEN (J.). Voy. F. JAPP.
- RASCHIG (F.). Rech. sur l'argent fulminant de Berthollet, **1**, 243. — Sur les combinaisons azotées de l'or, **1**, 556. — Sur la réaction mutuelle des acides azoteux et sulfureux, **2**, 129, 643.
- RATH (G. von). Cristaux artificiels d'argent, **1**, 764.
- RATHKE (B.). Sur les combinais. de l'aniline ou de la toluidine avec le phénylmercaptan perchloré, **1**, 260. Sur la prépar. du violet de Paris par le phénylmercaptan perchloré, **1**, 276. — Constitut. des mélamines, **2**, 662. — Sur la thiamméline, **2**, 663. — Sur la triphénylthiamméline et une troisième triphénylamméline, **2**, 665.
- RAULIN. Note sur le dosage de l'azote total dans les mat. organ., **1**, 94.
- RAUPENSTRAUCH (G.-A.). Sur la condensation de l'aldéhyde butyrique normale, **2**, 512.
- RAYMAN (B.). Sur l'isodulcite, **1**, 668, 760. — Action de l'acide arsénieux sur les chlorures d'acides, **1**, 896. — Contribution à l'histoire de la cholestérine, **1**, 898.
- RAYMAN (B.) et I. KRUIS. Sur l'isodulcite, **2**, 632.
- RAYMAN (B.). Voy. C. PREIS.
- REBUFFAT (O.). Synth. de l'acide phénylcinnamène-acrylique et du diphenyldiéthylène, **1**, 61. — Condensat. de l'acide hippurique avec les aldéhydes, **1**, 595.
- RECOURA (A.). Voy. BERTHELOT.
- REE (A.). Sur les acides β -sulphotallique, β -oxyphthalique et β -chlorophthalique, **1**, 532.
- REED (J.-H.). Sur les dérivés méthylés des naphtoquinoléines et sur la naphtoacridine, **2**, 599.

- REESE (A.). Voy. A. MICHAELIS.
- REFORMATSKY (A.). Voy. W. DIEFF.
- REFORMATSKY (S.). Nouvelle synthèse d'acides monobasiques et diatomiques, **2**, 364.
- REGEL (C.). Oxydat. de l'ac. hydro-pipérique, **2**, 395.
- REHER (L.). Sur l' α et la γ -éthylquinoléine, **1**, 454.
- REIMARUS (C.). Action des iodures alcooliques sur la dibenzylsulfo-urée, **1**, 332.
- REIMER (C.-L.) et W. WILL. Sur quelques dérivés des acides érucique et brassidique, **2**, 140.
- REINITZER (F.). Sur l'hydrocarotène et la carotène, **1**, 303.
- REISSERT (A.). Action de l'aniline sur l'acide dibromosuccinique, **1**, 222.
- REISSERT (A.) et F. TIEMANN. Sur les produits de condensat. d'acides β -anilidiques, **1**, 429.
- REMY (A.). Voy. E. LELLMANN.
- RENARD (A.). Dosage de l'indigo sur les fibres textiles, **1**, 41. — Action de la chaleur sur l'heptène, **1**, 955. — Sur les propionates métalliques, **1**, 956.
- RICHET (Ch.). Voy. M. HANRIOT.
- RICHTER (E.). Sur les naphténylamidoximes et leurs dérivés, **2**, 197.
- RICHTER (V. de). Prépar. de l'aldéhyde benzoïque paranitrée par l'action du chlorure de chromyle sur le nitrotoluène, **1**, 249.
- RIDEAL (S.). Action de l'ammoniaque sur l'ac. chlorochromique, **2**, 173.
- RIS (Ch.). Sur la thio- β -dinaphtylamine et ses dérivés, **1**, 334. — Sur quelques propriétés du β -dinaphtylamine, **1**, 531. — Sur la phénazine, **1**, 637.
- RIS (C.). Voy. V. MERZ.
- ROCQUES (X.). Sur le kirsch, **1**, 303.
- RODER (A.). Indols dér. de l'ac. méthyldrazinebenzoïque, **1**, 611.
- ROEMER (A.). Infl. de la masse sur la chloruration des gaz combustibles, **1**, 336.
- ROEMER (M.). Sur la nitration de l'acide α -thiophénique, **1**, 825. — Acide nitro- α -thiophénique, **2**, 201.
- ROSSING (A.). Voy. R. OTTO.
- ROMBURGH (P. van). Alcool hexylique dextrogyre de l'essence de camomille romaine, **2**, 268. — Acide méthylisopropylacétique, **2**, 269. — Réactions des amines primaires et secondaires, **2**, 288. — Action de l'acide azotique sur la benzamide et sur ses dérivés méthyliques et éthyliques, **2**, 299. — Action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse, **2**, 330. — Sur l'isodinitrodiméthylaniline, **2**, 549.
- ROMIG (E.). Voy. R. ANSCHÜTZ.
- ROOZEBOOM (H.-W.-B.). Dissociation du bromhydrate tétra-ammonique à l'état solide et à l'état liquide, **2**, 251. — Solubilité de l'acide bromhydrique à des températures et sous des pressions différentes, **2**, 252. — Etude thermique des dissolutions de l'acide bromhydrique et de l'hydrate $\text{HBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **2**, 253. — Sur un nouvel hydrate de l'acide bromhydrique $\text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$, **2**, 253.
- ROSENBLADT (Th.). Sur des azotites doubles de césium et de rubidium, **1**, 113. — Sur la solubilité de quelques chloraurates, **1**, 114.
- ROSENBLATT (J.). Déterminat. qualitative et quantitative de l'ac. borique, **1**, 169.
- ROSENFELD (M.). Deux expériences de cours, **1**, 108. — Préparat. d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, **2**, 128.
- ROSENHEK (J.). Voy. E. ERLENMEYER.
- ROSENTHAL (T.). Acide β -sulfofropionique, **1**, 193.
- ROSER (W.). Rech. sur les acides pyridine-carbonés, **1**, 627. — Synthèse de dérivés de l'indonaphtène, **2**, 430, 574.
- ROSER (W.) et E. HASELOFF. Dér. isomères de l'ac. cinnamique, **2**, 529.
- RÜDORFF (Fr.). Sur des combinais. de l'anhydride arsénieux avec les chlorures, bromures et iodures de potassium et d'ammonium, **1**, 110.
- RUFFI (H.). Sur les dér. du propylthiophène normal et sur quelques acides glyoxyliques de la série du thiophène, **2**, 670.
- RÜGHEIMER (L.). Action du perchlorure de phosphore sur l'acide hippurique, **1**, 526. — Sur un thermorégulateur pratique, **2**, 126.
- RÜGHEIMER (L.) et C.-G. SCHRAMM. Recherches dans la série de la quinoléine, **2**, 811.
- RUHEMANN (S.). Transformat. de l'acide citrique en dérivés pyridiques et constitution de la pyridine, **2**, 204.
- RUHEMANN (S.) et S. SKINNER. Sur l'ac. anacardique, **2**, 749.
- RUTTAN (R.-F.). Sur la triméthyl-di-thyl-amidobenzine, **1**, 786.
- RZEHAKE (E.-C.-F.). Blanchiment de la paille, **1**, 474.

SAENGER (A.). Sur quelques éthers de l'acide hypophosphorique et sur un

- nouveau mode de format. de cet acide, **1**, 122.
- SAGLIER (A.). Sur les iodures doubles de cuivre et d'ammoniaque, **2**, 652.
- SALOMON (O.). Sur la pseudoméconine, **2**, 579.
- SALOMONSON (H.-W.). Sur les acides nitrophénylparaconiques, **2**, 413.
- SALZMANN (S.). Constitut. des sc. aniliques, **2**, 734.
- SANDMEYER (T.). Action de l'éther imidocarbonique sur les combinaisons aromatisées. orthodérivées, **1**, 328. — Action de l'acide nitreux sur l'acétone, **1**, 959. — Sur la substitution du groupe AzH^+ par AzO^+ dans les composés aromatiques, **2**, 540.
- SANGER (C.-R.). Voy. H.-B. HILL.
- SANSON (J.). Voy. A. FAUCONNIER.
- SARASIN. Voy. CH. FRIEDEL.
- SAYTZEFF (A. et C.). Sur les acides oxystériques de différentes origines, **1**, 169.
- SAYTZEFF (A.). Voy. S. BARATAEFF.
- SAYTZEFF (A.). Voy. C. MICHAEL.
- SAYTZEFF (A.). Voy. D. USTINOFF.
- SAYTZEFF (C.). Voy. A. SAYTZEFF.
- SCHALL (C.). Expérience de cours, **2**, 127. — Démonstration expérimentale de l'hypothèse d'Avogadro, **2**, 250. — Sur la détermination des densités de vapeur, **2**, 251. — Rectifical. à une note antérieure, **2**, 487. — Déterminat. sous pression réduite de la densité de vap. des subst. à point d'ébullit. élevé, **2**, 487.
- SCHATZKY (E.). Rech. sur l'ac. diallyloxalique, **1**, 532.
- SCHIEBLER (C.). Sur la détermination de l'eau dans les hydrates de strontium, **1**, 181. — Contribution à l'étude du méliose (raffinose), de ses réactions et de son dosage en prés. du sucre de canne, **2**, 136.
- SCHIFF (H.). Sur les matières colorantes dérivées du furfural, **1**, 351. — Nouv. rech. sur les bases colorées dérivées du furfural, **1**, 645. — Réactions du furfural, **2**, 76, 431.
- SCHLAUGK (M.). Voy. E. DÜRKOPF.
- SCHLEICH (C.). Voy. E. LELLMANN.
- SCHLIEPER (A.). Indols de la β -naphthylhydrazine, **1**, 613.
- SCHMID (J.). Fisétine, mat. color. du bois de fustet., **1**, 469.
- SCHMIDT (E.). Sur les alcaloïdes des berbérédées, **2**, 452.
- SCHMIDT (E.). Voy. A. CLAUS.
- SCHMIDT (F.). Voy. A. MICHAELIS.
- SCHMIDT (G.). Voy. L. GATTERMANN.
- SCHMIDT (G.). Voy. O. PAMPEL.
- SCHMIDT (O.). Voy. A. CLAUS.
- SCHMIDT (R.-E.). Mat. color. du lac-dye, **2**, 581.
- SCHMITT (R.) et F. ENGELMANN. Sur l'acide ortho-oxyquinoléine carbonique, **2**, 327.
- SCHNAPAUFF (E.). Acides cumidiques, **1**, 326.
- SCHNEIDER (C.-W.-Th.). Voy. C. PAAL.
- SCHNEIDER (R.). Action de l'iode sur le réalgar; iodosulfure d'arsenic, **2**, 345.
- SCHNITER (K.). Sur les chloro- et bromothymoquinones isomériques, **2**, 392.
- SCHOCH (R.). Voy. G. LUNGE.
- SCHÖLLER (R.). Analyse de quelques eaux fluviales du bassin du Rio de la Plata, **2**, 505.
- SCHOOP (P.). Voy. W.-F. LOEBISCH.
- SCHOTTEN (C.). Acides de la bile humaine, **2**, 457.
- SCHRAMM (J.). Infl. de la lumière dans l'action des halogènes sur les combinaisons aromatiques, **1**, 944. — Infl. de la lumière sur le cours des réactions chim. dans l'action des halogènes sur les composés aromatiques, **2**, 489.
- SCHRAMM (C.-G.). Voy. L. RÜGHEIMER.
- SCHUBERT (St.). Voy. M. HÆNIG.
- SCHULTE IM HOF (J.-A.). Voy. A. CLAUS.
- SCHULTHESS (W.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- SCHULTZ (G.). Voy. F. BENDER.
- SCHULZE (E.). Y a-t-il formation de nitrates dans l'organisme des végétaux supérieurs? **2**, 606.
- SCHULZE (E.) et E. STEIGER. Sur la paragalactine, **2**, 280.
- SCHWALB (Fr.). Sur les principes non acides de la cire d'abeilles, **1**, 583.
- SCHWEITZER (H.). Voy. A. BERNTHSEN.
- SCHWEITZER (W.). Sur l'éthylparaphénylènediamine, **1**, 211; **2**, 408. — Sur les safranines, **1**, 221.
- SEELIG (E.). Sur la chloruration du toluène, **1**, 780.
- SEIDLER (P.). Voy. C. LIEBERMANN.
- SELIWANOFF (Th.). Sur une réaction du sucre de fruits, **2**, 135.
- SEMPER (A.). Voy. A. BERNTHSEN.
- SENDERENS (J.-B.). Action du soufre sur l'ammoniaque et sur quelques bases métalliques en présence de l'eau, **1**, 946. — Action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre en dissolution, **1**, 949. — Action de quelques métaux sur le nitrate d'argent en dissolution étendue, **1**, 949.
- SENIER (A.). Contribut. à l'histoire du chlorure cyanurique et de l'acide cyanurique, **2**, 175.
- SETCHENOFF. Albumine d'œuf, **1**, 166.

- SEUBERT (K.). Sur le benzoate de manganèse, **1**, 953. — Sur la préparation de l'acide chlorostannique, **1**, 953. — Sur l'acide bromostannique, **1**, 954. — Note complémentaire sur l'acide bromostannique, **1**, 954.
- SEYFFERTH (E.). Rech. sur les acides picolique et nicotinique, **1**, 625.
- SHIMIDZU (T.). Voy. E. DIVERS.
- SIEBER (N.) et A. SMIRNOW. Transformations des trois aldéhydes nitrobenzoïques isomériques dans l'organisme, **2**, 458.
- SILBER (P.). Voy. G. CIAMICIAN.
- SILVA (R.-D.). Sur le dosage du zinc gris par le procédé de M. Weil, **1**, 481. — Sur les travaux de Perrot de Genève, **1**, 657.
- SINIBALDI (J.). Analyse pratique des gaz au point de vue de l'acide carbonique, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, **2**, 244.
- SIVOLOBOFF (A.). Méthode pour déterminer le point d'ébullition de petites quantités de liquides, **1**, 167. — La dichlorhydrine de la mannite et sa réduction, **1**, 409.
- SKINNER (S.). Voy. S. RUHEMANN.
- SKRAUP (Zd.-H.). Constitut. de la cinchonine, **1**, 731.
- SMIRNOW (A.). Voy. N. SIEBER.
- SMOLKA (A.). Action du brome sur l'urée, **2**, 351. — Action du permanganate de potassium sur le glucose en solution neutre, **2**, 368.
- SOCOLOFF (N.). Action des alcalis faibles sur le nitro-éthane, **1**, 166.
- SOLEREDER (H.). Voy. G. KRÜSS.
- SOROKINE (V.). Action de l'aniline sur l'isosaccharine, **1**, 168.
- SPADY (J.). Voy. W. MARKOWNIKOFF.
- SPICA (P.). Rech. sur la diosma crenata, **1**, 68.
- SPICA (G.). Voy. F. CANZONERI.
- SPICA (G.) et G. BISCARO. Sur l'arum italicum, **1**, 75.
- SPRING (W.). Sur une méthode de démonstration de la loi de périodicité, **1**, 384. — Influence de la températ. sur la vitesse de la réaction du marbre avec certains acides minéraux, **1**, 927. — Observat. sur un travail de M. Hallock, **2**, 630.
- SPRING (W.) et E. VAN AUBEL. Sur la vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides, dans divers états de concentration et de température, **2**, 102.
- SPRING (W.) et G. DE BECK. Sur le sulfuro de cuivre à l'état colloïdal, **2**, 165. — Sur un oxyde de manganèse soluble dans l'eau, **2**, 170.
- SPRING (W.) et A. LECRENIER. Action du chlore sur les sulfures des radicaux alcooliques; prép. de quelques dérivés chlorés nouveaux, **2**, 623. — Constitut. du bisulfure d'éthyle chloré de Guthrie, **2**, 629.
- STAEDEL (W.). Sur la déméthylation des amines aromatiques tertiaires, **1**, 513. — Préparat. de l'acide phénylacétique, **1**, 698.
- STAEDEL (W.) et H. BAUER. Sur la méthylation de la métanitriline, **1**, 512. — Sur les dérivés azoïques, **1**, 514.
- STECHE (A.). Voy. E. FISCHER.
- STEIGER (E.). Voy. E. SCHULZE.
- STEIN (H.). Voy. W. KELSE.
- STEINER (A.). Voy. O. BILLETER.
- STEINKE (G.). Voy. K. ELBS.
- STEINMANN (T.). Voy. R. NIETZKI.
- STICKEL (C.). Voy. E. LELLMANN.
- STIEBEL (A.). Voy. A. CLAUS.
- STILLWELL (Ch.). Analyse de l'opium, **2**, 335.
- STINGL (J.). Voy. Th. MORAWSKI.
- STOLTE (H.). Sur le sélénocyanure de phényle et la diphenylsélénio-urée, **1**, 332.
- STORCH (L.). Action des sels ammoniacaux sur la glycérine, **1**, 576.
- STORCH (L.). Voy. W. GINTL.
- STRAUSS (J.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- STREATFIELD (F.-W.). Voy. R. MELL-DOLA.
- STRICKER (Th.). Voy. E. NOELTING.
- STUART (C.). Action des aldéhydes cinnamique et salicylique sur l'acide malonique, **1**, 177.
- SUTKOWSKI (J.). Rech. sur les quinonoximes, **1**, 718. — Sur les oximes de la paraxyloquinone, **2**, 233.

T

- TAFEL (J.). Nouv. mode de prépar. des amines primaires, **1**, 690. — Sur l'acide γ -amidovalérianique, **1**, 766; **2**, 276. — Préparation de la furfurylamine, **1**, 807. — Sur la réduction de l'acide diphenylhydrazinedioxytartrique, **2**, 296.
- TAFEL (J.). Voy. E. FISCHER.
- TANRET (C.). Sur les produits intermédiaires qui se forment pendant la préparation de la terpène, **1**, 658. — Procédé pour éviter les soubresauts dans les distillations, **1**, 659. — Action de l'hydrogène naissant sur les hydrazocampènes, **1**, 739.
- TARKHANOFF (J.-R.). Sur la constitution de l'albumine d'œuf, **1**, 166.
- THIERFELDER (H.). Sur l'ac. glycuronique, **1**, 776.

THILLOT (A.). Correspondance russe, 1, 165-171.

THOMS (H.). Chlorure de zinc ammoniacal, 1, 947.

THOMSEN (J.). Sur l'infl. présumée des liaisons multiples relativement à la réfraction moléculaire des hydrocarbures, 1, 174. — Sur la constitution de la benzine, 1, 776. — Sur les remarques critiques de M. G.-A. Hagemann au sujet de la formule de l'avidité, 2, 125.

THORPE (T.-E.) et TUTTON. Peroxyde de phosphore, 2, 254.

TIEMANN (F.). Sur la thiocoumarine et sur quelques-uns de ses dérivés, 1, 269. — Sur quelques produits de réduction des aldéhydes aromatiques, 2, 379.

TIEMANN (F.). Voy. A. REISSERT.

TIEMANN (F.) et R. HAARMANN. Sur l'acide isosaccharique, 1, 244.

TOMMASI (D.) et RADIGUET. Pile à électrodes de charbon (sans métaux), 1, 85.

TRAINER (E.). Voy. A. CLAUS.

TRAUBE (J.). Sur la grandeur maxima des gouttes fournies par les alcools, les acides gras et leurs solutions aqueuses, 1, 104.

TROOST (L.) et L. OUVARD. Phosphates doubles de thorium et de sodium ou de zirconium et de sodium, 2, 647. — Sur les silicates de thorine, 2, 618.

TRUHLAR (J.). Sur la thioparatoluidine, 2, 403.

TSCHACHER (O.). Sur la combinaison de l'aldéhyde nitrobenzoïque avec les hydrocarbures, 1, 324.

TUTTON. Voy. T.-E. THORPE.

U

URBAN (C.). Sur la méta- α - β -naphtylènediamine, 2, 313.

URECH (F.). Remarques sur les formules relatives à l'influence des produits de la réaction sur les constantes des vitesses de réaction, 1, 552. — Discussion au sujet des formules relatives aux vitesses de réaction, 2, 486. — Sur l'expression mathématique de l'influence de la température sur la vitesse spécifique de l'inversion des saccharoses par HCl à diverses concentrations. Explications des formules thermodynamiques, 2, 488.

USTINOFF (D.). Sur l'acide β -diméthylacrylique préparé au moyen de l'acide

β -diméthyléthylénolactique provenant de l'oxydation de l'allyldiméthylcarbinol, 1, 580.

USTINOFF (D.) et A. SAYTZEFF. Action de l'iodeure de propyle et du zinc sur la butyrons. Formation du dipropylcarbinol, 1, 571.

V

VALEUR (F.). Voy. W. LA COSTE.

VALLIN (K.). Acide toluènedimétasulfonique, 1, 420.

VANNI (A.). Sur l' α -naptylaminephthaléine, 1, 67.

VARET (R.) et G. VIENNE. Action de l'acétylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, 1, 917.

VELEY (H.). Quelques composés sulfurés du baryum, 2, 173.

VERNEUIL (A.). Sur les causes qui déterminent la phosphorescence du sulfure de calcium violet, 1, 482, 739.

VIENNE (G.). Voy. R. VARET.

VIGNON (L.). Voy. TH. BARBIER.

VILLIERS (A.). Rech. qualitative des sulfites en présence des hyposulfites et des sulfates, 1, 546. — Recherches sur les phosphates de baryte. Application à l'analyse acidimétrique, 1, 547, 658.

VILLON. Nouv. procédé de dosage du tannin, 1, 97.

VINCENT (C.) et B. DELACHANAL. Sur un acide tannique contenu dans les baies de sorbier, 1, 492. — Sur un nouvel hydrate de carbone, la quercine, contenu dans le gland du chêne, 2, 113.

VOIRY (R.). Voy. G. BOUCHARDAT.

VOLPERT (F.). Contribution à l'étude des acides gluconiques, 1, 775.

W

WAGNER (H.). Oxydat. de la santonine, 2, 749.

WAGNER (J.). Sur les acides sulfamiques de la série aromatique, 1, 144.

WAGNER (Ph.). Voy. E. FISCHER.

WAGNER (R.). Sur les combin. des fluorures métalliques avec les fluorures alcalins, 1, 184.

WALDER (F.). Dér. benzyliques de l'hydroxylamine, 2, 733.

- WALLACH (O.). Rech. sur les hydrates de carbone, **1**, 577. — Sur les réactions de quelques composés diazoïques et diazo-amidiques, **1**, 606. — Procédé facile pour obtenir des combinaisons fluorées organiques, **1**, 618.
- WALLACH (O.). et F. LEHMANN. Action du perchlorure de phosphore sur les formamides substituées et sur quelques dérivés de la pyridine, **1**, 825.
- WARRINGTON (A.-W.). Voy. V. MEYER.
- WATTS (F.). Sur l'huile essentielle des feuilles du limettier (citrus limetta), **2**, 190.
- WEBER (R.). Sur des combinaisons des anhydrides sélénieux et arsénieux avec l'anhydride sulfurique et sur la manière d'isoler ce dernier, **1**, 393. — Sur les combinaisons de l'anhydride sulfurique avec les anhydrides phosphoriques et iodiques, **1**, 395.
- WEDDIGE (A.) et H. FINGER. Action de l'acide azoteux sur l'orthoamidobenzamide, **2**, 397.
- WEHSAR (K.). Voy. H. DE PECHMANN.
- WEIBULL (M.). Sur quelques combinaisons cristallisées du zirconium, **2**, 133. — Sur une apatite manganésifère, avec quelques remarques sur la composition de l'apatite, **2**, 264.
- WEIDEL (H.). Rech. sur les réactions de la quinoléine, **2**, 595.
- WEIL (F.). Nouv. procédé de dosage volumétrique du zinc en poudre (gris d'ardoise de la Vieille-Montagne), **1**, 83. — Réponse à la critique de M. Friedheim relative au procédé de titrage du soufre dans les sulfures décomposables par l'acide chlorhydrique, **1**, 680. — Réponse à M. Kupferschlaeger, **1**, 877.
- WEIL (H.). Rech. sur la diacétonamine, **1**, 286.
- WEINREICH (S.). Sur les acides mono- et di-oxytoluïques, **2**, 395.
- WEITH (W.). Voy. V. MERZ.
- WEITZ (L.). Voy. A. MICHAELIS.
- WELLS (H.-L.) et L.-S. PENFIELD. Sur la gerhardtite, nitrate basique de cuivre naturel et sur un produit dimorphe artificiel, **2**, 264.
- WENDE (H.). Sur un acide créosol-carbonique, **1**, 326. — Sur le triméthylanthragallol, **2**, 428.
- WENSE (W.). Voy. C. LIEBERMANN.
- WENZLIK (C.). Voy. A. CLAUS.
- WERNER (E.). Voy. H. GAL.
- WICHELHAUS (H.). Sur les bases dérivées du violet de Paris et de la fuchsine, **1**, 64.
- WIDMAN (O.). Sur l'acide méthanitro-cuménylacrylique et sur ses dérivés, **1**, 267. — Sur la constitution du glycoluril, **1**, 320. — Recherches sur les changements moléculaires du groupe propyle dans la série cuminique, **1**, 414. — Remarques sur un mémoire de M. Fileti intitulé : Sur la conversion des dérivés cuméniques en dérivés cyméniques et réciproquement, **1**, 415.
- WIDMAN (O.) et J.-A. BLADIN. Sur l'oxydat. du cymène et sur le prétendu α -nitrocymène, **1**, 251.
- WIERNIK (J.). Voy. K. HEUMANN.
- WILL (W.). Sur la composition de la racine de Pœonia Moutan, **1**, 362. — Sur les sucres qu'on retire de l'hespéridine et de la naringine, **2**, 368. — Sur la naringine, **2**, 449.
- WILL (W.) et P. BECK. Contribut. à l'étude de l'ombelliférone, **1**, 714.
- WILL (W.). Voy. M. FREUND.
- WILL (W.). Voy. C.-L. REIMER.
- WILLGERODT (C.). Sur les agents de transmission des halogènes, **1**, 386. — Indium et gallium comme agents de transmission des halogènes, **2**, 346. — Sur les dér. haloïdes des benzènes alogénés et principalement sur l'hexa-chlorure d' α -trichlorobenzène, **2**, 526.
- WILLGERODT (C.) et F. DÜRR. Sur le trichlorure de l'acide chlorisobutyrique tertiaire et sur l'éther de l'acétonechloroforme, **1**, 962.
- WILLIAMS (W.-C.). Sur l'anhydride azotique et le chlorure hypoazotique, **2**, 172.
- WINSSINGER (C.). Quelques dérivés du propane, **2**, 108.
- WISLIZENUS (W.). Action du cyanure de potassium sur les lactones, **1**, 197. — Sur l'éther oxalacétique, **1**, 961. — Action de la phénylhydrazine sur les lactones, **1**, 965. — Combinaison des différents éthers à l'aide du sodium, **2**, 143. — Sur les dérivés chlorés de l'acide crotonique, **2**, 174, 513. — Union des lactones avec les éthers, **2**, 659.
- WITT (O.-N.). Sur les acides α -naphtylamine-sulfoniques, **1**, 69. — Sur les eurhodines, nouvelle classe de mat. colorantes, **1**, 276, 278. — Sur les dérivés sulfonés de l' α -naphtylamine, **1**, 282. — Sur la constitution des safranines, **1**, 433. — Action de l'éther acétoacétique sur les diamines aromatiques, **1**, 434. — Sur la dinitro-naphtylamine, **1**, 532. — Sur la constitution de l'acide naphthionique et du rouge Congo, **1**, 538. — Sur les eurhodines et la naphthase de Laurent, **1**, 538. — Nouveau mode de format. des azines, **1**, 975. — Sur les tolu-naphthazines isomères et le noir pour laine, **1**, 976. — Sur les indulines

- et les azophénines, **2**, 563. — Sur les bases azonium, **2**, 575.
- WITT (O.-N.). *Voy.* P. BRUNNER.
- WOEHRLE (E.). *Voy.* C. ENGLER.
- WOHL (A.). Dérivés de l'aldéhyde thioformique, **1**, 568. — Combinaisons de l'hexaméthylénamine avec les iodures alcooliques, **1**, 573.
- WOHLBRÜCK (O.). *Voy.* A. HANTZSCH.
- WOLFF (L.). Sur l'acide β -bromolévulique, **2**, 277.
- WOLFFENSTEIN (R.). Action de PCl_5 sur l'ac. α -oxynaphtoiq., **2**, 755.
- WOLKOFF (A.). Action d'une température élevée sur les alcools monoatomiques primaires, **1**, 171.
- WULFING (E.-A.). Etude de deux micas des gneiss du massif du Rheinwaldhorn (Grisons), **1**, 119.
- WURSTER (C.). Sur la format. d'oxygène actif dans les feuilles de papier, **1**, 387. — La réaction de Griess sur l'acide azoteux en prés. de l'eau oxygénée, **1**, 388. — Sur quelques réactifs très sensibles de l'oxygène actif, **1**, 388. — L'ozonisation atmosphérique et ses relations avec l'électricité atmosphérique et la formation des orages, **1**, 555. — Détermination quantitative de la râpure de bois dans le papier, **2**, 76. — Recherches sur les phénomènes d'oxydat. dans l'organisme animal, **2**, 77. — Action de l'azotite de sodium sur l'albumine de l'œuf et sur la matière colorante du sang, **2**, 206. — Action des agents oxydants sur l'albumine de l'œuf, **2**, 207. — Action du peroxyde d'hydrogène sur l'albumine, **2**, 454.
- WYNNE (W.-P.). *Voy.* F. JAPP.
- WYROUBOFF (G.). Chlorures doubles alcalinocuvriques, **2**, 134.

Y

YOUNG (S.). *Voy.* W. RAMSAY.

Z

- ZECKENDORF (A.). *Voy.* A. HANTZSCH.
- ZEISEL (S.). Sur la colchicine, **1**, 828.
- ZELINSKY (N.). Sur le chlorure du phthalate d'éthyle et sa réaction avec le malonate d'éthyle-sodium, **2**, 294. Sur la benzylidèneacétoxime; action des déshydratants sur ce corps, **2**, 383. — Prép. facile de l'éther α -bromopropionique, **2**, 656.
- ZIEGLER (J.-H.). Sur l'hydrazide de la tétraméthylidiamidobenzophénone, **2**, 548. — Sur la roshydrazine et sur une nouv. classe de mat. color., **2**, 565.
- ZIEGLER (J.-H.) et M. LOCHER. Sur les produits de condensation des hydrazines secondaires avec l'acide dioxytartrique, **2**, 298. — Sur les tartrazines, nouv. classe de mat. color., **2**, 310.
- ZIMMERMANN (C.). Sur les poids atomiques du cobalt et du nickel, **1**, 184. — Recherches sur l'uranium, **1**, 185.
- ZIMMERMANN (J.). *Voy.* M. DENNSTEDT.
- ZINCKE (Th.). Rech. sur la β -naphtoquinone, **1**, 346; **2**, 417. — Dérivés de l'orthobenzoquinone, **2**, 547. — Action du chlore sur les phénols. Format. de quinones chlorées, **2**, 754.
- ZINCKE (Th.) et C. FRÖLICH. Sur la β -naphtoquinone, **2**, 753.
- ZINCKE (Th.) et C. GERLAND. Action du brome sur le diamido- α -naphtol, **2**, 415.
- ZINCKE (Th.) et A.-Th. LAWSON. Sur les dérivés azoïques de la phényl- β -naphtylamine, **2**, 566. — Sur les combinaisons orthoamidazoïques et hydrazo-imidées, **2**, 567.
- ZINCKE (Th.) et F. RATHGEN. Sur le benzolazonaphtol et le toluolazonaphtol et sur les isomères de la série de l'hydrazine, **1**, 621.
- ZÜRCHER (H.). *Voy.* A. HANTZSCH.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XLVII ET XLVIII, NOUVELLE SÉRIE, ANNÉE 1887, T. 1 ET 2.)

A

- ACANTHINE (Oxy-). Propr. Sels, 1, 730.
- ACÉNAPHTÈNE. Constitut., 1, 796. — Chal. de combust. et de format., 1, 865. — Dér. nitré et amidé, 2, 73. — Prép. par la réduct. de l'imide naphthalique, 2, 573. — Oxydat., 2, 574.
- (AMIDO-). Prép., 2, 73.
- (MONONITRO-). Prép. Réduct., 2, 73, 755.
- ACÉTALDOXIME. Action de l'ac. hypochloreux, 2, 358.
- ACÉTAMIDE. Action de l'hydroxylamine, 2, 655.
- ACÉTIQUE (Acide MÉTHYLPROPYL-). Prép. Propr., 2, 360.
- (Acide MONOCHLOR-). Action de PCl^3 , 2, 362.
- (Acide THIÉNYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 819.
- (Acide THIÉNYLAMIDO-). Prép. Propr. Sels, 1, 647.
- (Acide THIÉNYLISONITROSO-). Prép. Propr. Sels, éthers, 1, 647.
- ACÉTIQUE (Ether). Combinais. avec les éthers oxalique et phtalique sous l'infl. du sodium, 2, 143, 145. — Dér. chlorés, 2, 674, 706.
- (Ether ACÉTOCYAN-). Identité avec l'éther cyanacéto-acétique de W. James, 1, 888.
- (Ether BENZOYL-). Nouv. mode de format., 2, 394.
- (Ether BENZYL-). Action de SO^4H^2 , 2, 575.
- (Ether CHLOR-). Action sur l'éther oxalique en prés. du zinc, 2, 353.
- (Ether CYAN-). Dér. sodique et argentique, 2, 27. — Dér. méthylique, éthylique, allylique, 2, 656. — Action de Az H^2 , Cl, Br, 2, 656.
- (Ether OXAL-). Prép. Réactions, 1, 961.
- (Ether PHÉNYL-). Combinais. avec l'éther oxalique sous l'infl. du sodium, 2, 144.
- ACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE. Condensat. avec la formamide, 1, 71. — Action sur les dér. hydrazoïques, 1, 72; sur la phénylurée et la diphenylurée, 1, 196; sur l'orthocrésylenediamine, 1, 434. — Action des alcoo- lates et dérivés divers, 1, 585. — Produits de condensat. avec la sulfo-urée, 1, 587. — Synth. effectuées à l'aide de cet éther, 1, 633. — Action du bromure de triméthylène, 1, 770. — Transform. en dérivés pyrroliques, 1, 814; en dér. quinoléiques, 2, 320. — Action sur les aldéhydes nitrobenzoïques en prés. de AzH^2 , 2, 443. — Action du chlorure de soufre, 2, 659.
- (ACÉTOPHÉNON-). Action sur l'éthyl- nediamine, sur le glycocole, sur la métaphénylènediamine, sur la benzidine, sur l'ac. métamidobenzoïque, sur l'amidoazobenzol, 1, 809, 810.
- (ACÉTYL-). Prép. Combinais. avec Al, 1, 658. — Analyse, densité de vap. Action de la phénylhydrazine, 2, 618. — Sel d'aluminium, 2, 619.
- (AMIDO-). Produits de condensat. avec HCl , 2, 349.
- (BENZOYL-). Action de la phénylhydrazine, 2, 315.
- (BENZYL-). Acide orthocarboné, 1, 600.
- (BENZYLIDÈNE-). Action de la phénylhydrazine, 2, 315.
- (ω -BROMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 773.
- (CUPRO-). Action de COCl^2 , 1, 73; 2, 154.
- (CYAN-). Identité avec l'éther acéto- cyanacétique, 1, 888.
- (DIÉTHYL-). Action de PCl^3 , 2, 271.
- (DIÉTHYLCHLOR-). Prép. Propr. Action du méthylate de sodium, 2, 272.
- (DIÉTHYLDICHLOR-). Action du méthylate de sodium, 2, 272.

- (ETHOXYLÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 586.
- (ETHOXYLMÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 586.
- (ÉTHYL-). Action de AzH_2 , **1**, 585; de PCl_5 , **1**, 586.
- (MÉTHOXYDIÉTHYL-). Prép., **2**, 272.
- (MÉTHYL-). Action de PCl_5 , **1**, 586.
- (MÉTHYLPHÉNYLHYDRAZINE-). Prop., **1**, 610.
- (MONOCHLOR-). Action sur les naphthols sodés, **1**, 723; sur la phloroglucine, **1**, 724; sur la résorcine, **1**, 726; sur les nitrophénols, **2**, 432; sur l'hydroquinone et la pyrocatechine, **2**, 433.
- (PHTALYL-). Prép. Propr. Action de la potasse alcoolique, de la phénylhydrazine, **1**, 600.
- (SOD-). Condensat. avec le cinnamate et le citraconate d'éthyle, **2**, 520. — Action des aldéhydes, des acétones, des anhydrides d'acides bibasiques, des phénols, de l'aldéhyde-ammoniac, **2**, 521-524.
- ACÉTOL (MÉTHYL-). Prép., **1**, 445. Voy. MÉTHYLKÉTOL.
- ACÉTONE. Condensat. avec le pyrrol, **1**, 640. — Action de l'acide nitreux, **1**, 959.
- (ACÉTYL-). Action de l'hydroxylamine, **1**, 371; **2**, 470. — Hydrogénat. en milieu acide, **2**, 81, 475. — Constitut. Mécanisme de sa format., **2**, 469. — Monoxime et dioxime, **2**, 471. — Action de la phénylhydrazine, **2**, 472; de PCl_5 , **2**, 473; de IH , **2**, 478; de Cl et Br , **2**, 479. — Dérivés hexachloré et hexabromé, **2**, 480, 482. — Homologues de cette acétone: méth. génér. pour la prép. des diacétones et des acétones simples, **2**, 611. — Dér. organométalliques, **2**, 620. — Dérivés métalliques, **2**, 673.
- (ACÉTONYL-). Action sur l'éthylènediamine, la triméthylènediamine, la benzidine, **1**, 808.
- (BENZOYL-). Format., **2**, 393.
- (DIISONITROSO-). Prép. Réactions, **1**, 708.
- (DIPHÉNYLSULFONEDIMÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 425.
- (DISULF-). Prép. Oxydat., **2**, 150.
- (ETHOXYLÉTHYL-). Prép., **1**, 586.
- (ETHOXYLMÉTHYL-). Prép., **1**, 587.
- (ÉTHYLACÉTYL-). Prép. Propr., **2**, 612. — Action du Na , **2**, 614.
- (ISOAMYLACÉTYL-). Prép., **2**, 613.
- (PHÉNYLHYDRAZINEBENZYLIDÈN-). Prép. Transform. par la distillat., **2**, 316. — Formule de constitut., **2**, 315.
- (PHÉNYLSULFONE-). Prép. Dér. bromé, **1**, 425.
- ACÉTONES. L'ammoniacque considérée comme réactif des acétones doubles

- dans la position (1-4), **1**, 63. — Action de SO_2H^+ sur les acétones arom., **1**, 324; **2**, 178. — Nouv. mode de prép. des acétones CH_3CO . $\text{C}^m\text{H}^{2m+1}$, **1**, 371. — Combinais. avec les mercaptans, **1**, 520. — Action sur l'ac. thioglycolique, **1**, 574. — Action de l'acide nitreux, **1**, 768. — Combinais. avec les mercaptans bivalents, **2**, 150. — Introdut. de radicaux acides dans la molécule des acétones, **2**, 393. — Nouv. méthode génér. de prép. des acétones, **2**, 614. — Diverses acétones arom., **2**, 737.
- (OXY-). Production, **2**, 272.
- (SULFONE-). Prép., **1**, 425.
- ACÉTONECHLOROFORME. Produits secondaires de sa prép., **1**, 499. — Action de PCl_5 , **1**, 933.
- ACÉTONEDICARBONATE D'ÉTHYLE. Action sur les dér. hydrazoïques, **1**, 72; sur le bromure de triméthylène, **1**, 770. — Action de PCl_5 , **2**, 139.
- ACÉTONE-ORTHO-CARBONIQUE. (Acide BENZYL-). Prép. Propr., **1**, 601.
- ACÉTONIQUES (Acides). Action sur l'ac. thioglycolique, **1**, 575. — Constitut. des ac. γ -acétoniques, **1**, 584.
- ACÉTONITRILE (DIPHÉNYL-). Prép. Propr., **1**, 414.
- (ISODIPHÉNYL-). Prép., **1**, 414.
- (MONOBROM-). Prép. Propr., **1**, 400.
- (MONO-IOD-). Prép. Propr., **1**, 400.
- ACÉTOPHÉNONE. Action de l'ac. cyanhydrique et de l'aniline, **1**, 271. — Action de SO_2H^+ , **1**, 325; du ferri-cyanure de potassium, **2**, 383.
- (BENZOYL-). Format., **2**, 393.
- (BENZYLIDÈN-). Prép., **2**, 394.
- (BROM-). Action sur la phénylhydrazine, **1**, 211.
- (CYAN-). Fonction, dér. argentique, **2**, 23. — Action de HCl en solut. alcoolique, **2**, 21, 23.
- (NITROSO-). Sel de sodium, **2**, 394.
- ACÉTOXIME. Action de l'ac. hypochloreux, **2**, 357. — Réduct. par l'amalgame de sodium, **2**, 519.
- ACÉTOXIMES. Action des réducteurs, **1**, 793; **2**, 519.
- ACÉTYLE (BROMURE D'). Action sur les amines arom. tertiaires, **1**, 514.
- (CHLORURE D'). Action du chlorure de zinc, **1**, 371; de PCl_5 , **2**, 392. — Action des dér. chlorés du chlorure d'acétyle sur le glycol, sur les alcools bi- et tri-chloré, sur l'aldéhyde bi- et trichloré, sur le chloral, **2**, 708-716.
- ACÉTYLÈNE. Action sur la benzine en prés. de AlCl_3 , **1**, 917. — Prép. facile de l'acétylène, **1**, 955.
- (ÉTHYLPROPYL-). Prép. Propr. Hydratation, **2**, 216, 609.

— (MÉTAMÉTHYLPHÉNYL-). Prép., 2, 531.

— (MÉTHYLÉTHYL-). Action du sodium en tubes scellés, 1, 168.

ACÉTYLÈNETÉTACARBONIQUE (Ether DIMÉTHYL-). Prép. Saponificat. par KHO , 1, 405.

ACIDES. Régénérat. des acides résidus de la fabricat. du coton-poudre, 1, 102. — Grandeur maxima des gouttes fournies par les acides gras, 1, 104. — Bromuration des acides gras monobasiques, 2, 361. — Acides gras retirés de l'essence de résine, 2, 362. — Nouv. synth. d'acides monobasiques et diatomiques, 2, 364. — Action de AzO^{H} sur les acides bibasiques, 2, 375. — Acides volatils du suint, 2, 639.

ACIER. Dosage colorimétr. du Ph dans les aciers, 1, 738, 745.

ACONITIQUE (Acide). Prép., 2, 366.

ACRIDINE. Format., 1, 359.

— (β -NAPHTO-). Prép., 2, 601. — Propr. Picrate, 2, 602.

ACROLÉINE (DIBROMURE D'). Action de l'hydrate de baryte, 2, 356.

ACRYLIQUE (Acide ACÉT-). Prép. Prop., 2, 278.

— (Acide β -DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 580.

— (Acide MÉTAMIDOCUMÉNYL-). Prép. Sels, dér. acétylés, 1, 208.

— (Acide MÉTANITROCUMÉNYL-). Prép. Sels, éther éthylique, 1, 267. — Bromure, 1, 269.

— (Acide MÉTA-OXYCUMÉNYL-). Prép. Propr., 1, 269.

— (Acide ORTHONITROPHÉNYLOXY-). Prép. Réactions, 2, 181.

— (Acide ORTHOPARADIMÉTHYLQUINO- LÉINE- α -). Prép. Propr. Constitut., 1, 631.

— (Acide PARANITROPHÉNYLOXY-). Prép. Réactions, 2, 179.

— (Acide PHENOXYACÉTIQUEMÉT-). Prép., 1, 970.

— (Acide PHENOXYACÉTIQUEPAR-). Prép. 1, 970.

— (Acide PHÉNYLCINNAMÈNE-). Synth. et propr., 1, 61.

— (Acide PHÉNYLIODHYDR-). Prép. Constitut., 1, 788.

— (Acide PHÉNYLMÉTHYL-). Prép. Nitra- tion, 1, 968.

— (Acide PROPIONYL-). Format., 2, 360.

ACRYLIQUE (Ether DIAZO-OXY-). For- mat. Propr., 1, 653.

ADIPIQUE (Ether TÉTRACHLORODIACÉ- TONE-). Prép. Propr., 2, 390.

AFFINITÉ. Relat. entre l'affinité chi- mique et la températ., 2, 124.

AIR. Sa teneur en acide carbonique, 1, 763.

ALBUMINE. Pouvoir rotatoire de l'al- bumine d'œufs, 1, 166. — Action de l'azotite de sodium, 2, 206. — Action des agents oxydants sur l'al- bumine, 2, 207. — Rech. de l'albu- mine dans les membranes des cel- lules végétales et rech. microchi- mique des subst. albuminoïdes, 2, 455.

ALBUMINOÏDES (MATIÈRES). Rech. dans les cellules végétales, 2, 455. — Rech. microchimique des albumi- noïdes à l'aide de diverses réac- tions, 2, 456.

ALCOOL BICHLORÉ. Action sur les dér. chlorés du chlorure d'acétyle, 2, 708.

ALCOOL TRICHLORÉ. Action du chlo- rure d'acétyle, 2, 709. — Prép., 2, 771. — Action de PCI^3 et PCI^5 , 2, 787.

ALCOOLS. Grandeur maxima des gouttes fournies par les alcools, 1, 104. — Action de la chal. sur les alcools monoatomiques primaires, 1, 171. — Action de HCl gazeux sur les mélanges d'alcools et d'aldéhydes, 1, 418. — Oxydat. des alcools po- lyatomiques, 2, 355. — Synth. d'al- cools polyatomiques, 2, 477. — Al- cools formés dans la fermentat. de la glycérine par le bacillus butyli- cus, 2, 802.

ALCOOLATES (HYDRO-) de K et de Na, 2, 495.

ALCOOLATES MÉTALLIQUES. Action sur un mélange d'éthers-acides et d'al- cools, 2, 354.

ALCOOLIQUES (RADICAUX). Action du chlore sur les sulfures des radicaux alcooliques, 2, 623.

ALDÉHYDE. Action de HCl gazeux sur les mélanges d'aldéhyde et d'alcools ou de phénols, 1, 417. — Action sur le pyrogallol, 1, 738. — Action des dér. chlorés du chlorure d'acé- tyle sur l'aldéhyde et sur l'aldéhyde monochlorée et bichlorée, 2, 714.

ALDÉHYDES. Action sur les phénols, 1, 4, 720. — Combinais. avec les mercaptans, 1, 520. — Action sur l'ac. thioglycolique, 1, 574; sur l'ac. thiactique, 1, 575. — Combinais. avec les mercaptans bivalents, 2, 150. — Action sur le benzile en prés. de AzH^3 , 2, 194. — Combinais. des aldéhydes de la série grasse avec le glycol, et action du brome sur les composés obtenus, 2, 674, 716, 718. — Condensat. avec l'éthylénaniline, 2, 723. — Action du zinc-éthyle, 2, 784.

ALDÉHYDINES. Constitut., 1, 354.

ALDOXIMES. Action des réducteurs, 1, 793; 2, 519.

ALLÈNE. Essais infractueux de pré- par., 2, 770, 788.

ALLIAGES : de cuivre, de platine et de fer, 1, 3, 9. — Alliages cristallisés des métaux du platine et de l'étain, 2, 648. — Produits d'altérat. de quelques alliages par les acides, 2, 469. — Résidus résultant de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine, 2, 650.

ALLOXANE. Produits de condensat. avec le pyrrol, 1, 71, 457. — Emploi comme réactif des mat. albuminoïdes, 2, 457.

— (MÉTHYLPYRROL-). Prép., 1, 458.

— (PYRROL-). Prép. Propr. dér. argentique, 1, 457. Action de KHO, 1, 458.

ALLYLE (AZOTITE D'). Prép. Propr., 1, 192.

— (Iodure D'). Prép., 1, 833, 875.

ALLYLÈNE. Action de sa combinai. cuprique sur le ferricyanure de potassium, 2, 770.

— (DIMÉTHYL-). Action du sodium en tubes scellés, 1, 168.

ALLYLQUE (Alcool). Format., 1, 834, 876. — Déshydrat. 2, 790.

ALUMINE. Rech. et dosage dans le vin et le raisin, 2, 135. — Rech. microchimique, 2, 333.

ALUMINIUM. Action des hydrates alcalins, 1, 117.

— (CHLORURE D'). Nouv. réaction permettant d'effectuer des synth. dans la série grasse, 2, 465.

— (LACTATE D'). Prép., 1, 766.

— (LACTATE DE SODIUM ET D'). Prép., 1, 766.

ALUNS. Eau de cristallisat., 1, 2, 481, 494, 743.

AMIDES. Décomposit. par l'eau et les acides étendus, 1, 840. — Action de AzO^3H , 2, 273.

AMIDÉS (Acides). Action de AzO^3H , 2, 273.

AMIDÉES (Combinaisons). Format. de combinai. amidées halogénées par la réduct. des hydrocarbures nitrés, 2, 542.

AMIDINE (ÉTHÉNYLCRÉSYLÈNE-). Prép. Sels, 1, 434.

AMIDINES. Dérivés de substitut., 1, 134.

AMIDOGÈNE (Groupe). Son remplacement par les groupes hydrothionique et oxysulfuryle dans les combinai. aromat., 1, 901. — Remplacement par le groupe AzO^3 , 2, 540.

AMIDON. Son dosage dans les grains, 1, 3, 5. — Ebullit. de ses éthers sulfuriques avec l'alcool, 1, 578. — Sa fermentat. alcoolique, 1, 649. — Chal. de combust. et de format., 1, 868.

— (Iodure BLEU D'). Nature et réactions, 2, 462. — Prés. de IH dans ce corps, 2, 463.

AMINES. Déméthylation des amines aromat. tertiaires, 1, 513. — Prép. des amines primaires, 1, 690; leur action sur l'éther diacétylsuccinique, 1, 812. — Action de AzO^3H sur les amines, 2, 273. — Réactions caractéristiques des amines primaires et secondaires, 2, 288. — Action de la chaleur sur les azotates des amines de la série grasse, 2, 330. — Transformat. des homologues du phénol en amines primaires et secondaires, 2, 388.

AMMÉLIDE. Format. dans l'oxydat. de la mat. azulmique par l'eau oxygénée, 2, 238.

AMMÉLINE (ORTHOCHRÉSYL-). Propr., 2, 662.

— (PHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 661.

— (THI-). Synth., 2, 663. — Propr. Sels, 2, 664.

— (TRIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 667.

— (TRIPHÉNYLTHI-). Prép., 2, 665.

AMMONIAQUE. Son déplacement par la magnésie, 1, 835. — Réactions entre AzH^3 et les sels magnésiens, 1, 838. — Action du soufre, 1, 946. — Action sur quelques dér. de l'éthane, 2, 94. — Action du Pt ou du Pd sur l'oxygène chargé d'ammoniaque, 2, 127. — Tableau des dérivés sulfonés et hydroxylés de l'ammoniaque, 2, 129. — Action sur l'ac. chlorochromique, 2, 173. — Action du chlore, 2, 610. — Emission de AzH^3 par la terre végétale, 2, 675.

AMMONIQUE (BROMHYDRATE TÉTRA-). Dissociat. du sel à l'état solide et à l'état liquide, 2, 251.

AMMONIUM (BICARBONATE D'). Tension du sel à l'état de siccité, 1, 848; décomposit. par l'eau et diffusion de ses composants à travers l'atmosphère, 1, 850.

— (BROMURE DE TRIMÉTHYLMÉTANITROPHÉNYL-). Prép., 1, 513.

— (CHROMO-IODATE D'), 2, 654.

— (DISULFOMOLYBDATE D'). Réduct. par l'hydrogène, 1, 182.

— (FORMIATE D'). Action sur l'aldéhyde benzoïque et sur la benzophénone, 1, 593.

— (Iodure DE TRIBENZYLÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 213.

— (Iodure DE TRIBENZYLISOPROPYL-). Prép., 1, 213.

— (Iodure DE TRIBENZYLMÉTHYL-). Prép. Hydrate, chloroplatinate, 1, 212.

— (MANGANIFLUORURE D'). Prép., Propr., 2, 350.

— (MÉTANITROPHÉNATE DE TRIMÉTHYLMÉTANITROPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 513.

- (PHOSPHATE DE MAGNÉSIUM ET D'). Chal. de format., 1, 859.
- (SULFOCYANATE D'). Action sur l'ac. orthophtalique, 1, 278; sur les aldéhydes benzoïque, cinnamique, vanillique et cinnanthylique, 2, 382.
- AMYLAMINE (DIPHÉNYLISO-), 2, 389.
- AMYLAMINES (ISO-). Prép. des amines primaire, secondaire et tertiaire, 1, 958.
- AMYLGLYCOL bissecondaire normal symétrique. Format., 2, 81.
- AMYLIDÈNE (CHLORURE D'). Format. 2, 627.
- AMYLIQUE (Alcool) normal. Sa format. dans la fermentat. de la glycérine par le bacillus butylicus, 2, 803.
- ANACARDIQUE (Acide). Extract. Compos. Ether méthylique, 2, 749.
- ANALYSE ACIDIMÉTRIQUE, 1, 549.
- GAZOMÉTRIQUE. Graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques, 2, 696.
- MICROCHIMIQUE : des minéraux, 2, 332; des subst. albuminoïdes, 2, 455.
- ORGANIQUE élémentaire. Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote par une seule combustion, 1, 463.
- ANÉMONINE. Extract., 1, 683. — Action des réducteurs, 1, 684; action du brome, 1, 685.
- (HYDRO-). Prép. Compos., 1, 685.
- ANILIDE (ACÉT-). Action de PCl_5 , 2, 398.
- (ACÉTOACÉT-). Action du Br, de l'ac. azoteux, des agents déshydratants, 1, 633.
- (ACÉTOTHÉNONE). Prép., 1, 728.
- (ACÉTOTHÉNONACÉT-). Prép. 1, 728.
- (ANILIDOÉTHYLIDÈNE-). Prép. Propr., 2, 587.
- (BROMACÉTOACÉT-), 1, 633.
- (ISONITROS-), 1, 633.
- (MONOCHLORÉTHYLIDÈNE-). Prép. Propr., 2, 587.
- (NITROSOACÉTOTHÉNONE-). Prép. 1, 728.
- β -ANILIDIQUES (Acides). Produits de condensat., 1, 429.
- ANILINE. Combinais. avec le phénylmercaptan perchloré, 1, 260. — Format. au moyen du phénol, 1, 417. — Action sur l'ac. phthalylaspartique, 1, 598. — Combinais. avec l'ac. phosphorique, 1, 782. — Transform. en nitrobenzine, 2, 540.
- (BENZOYLORTHONITROBENZYL-). Prép. Propr., 1, 255.
- (DICROMATE D'). Prép. Propr., 2, 727.
- (DIÉTHYL-). Condensat. avec les aldéhydes parachlorobenzoïque et paranitrobenzoïque, 1, 258. — Action de l'hydrate de chloral en prés. de $ZnCl_2$, 1, 259. — Action du bromure d'acétyle, 1, 514.
- (DIÉTHYLMÉTANITRO-). Prép., 1, 432.
- (DIMÉTHYL-). Condensat. avec l'aldéhyde parachlorobenzoïque, 1, 257. — Action sur le chloral en prés. de $ZnCl_2$, 1, 259. — Action du chlorure de soufre, 1, 426. — Action du bromure d'acétyle, 1, 514. — Action de l'ac. nitrique étendu, 1, 602.
- (DINITRODIMÉTHYL-). Prép. Réactions. 1, 603.
- (DIOXYDIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 426.
- (DITHIODIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 426. — Action des réducteurs, 1, 427.
- (ÉTHYLÈNE-). Produits de condensat. avec les aldéhydes, 2, 183, 729.
- (FLUOR-). Prép. des isomères meta et para, 1, 619.
- (ISODINITRODIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 603. — Constitut. d'un dérivé de ce corps, 2, 549.
- (MÉTACHLORODIMÉTHYL-). Action du bromure d'acétyle, 1, 514.
- (MÉTACHLOROPHÉNYLAZODIMÉTHYL-). Prép., 1, 516.
- (MÉTANIDODIÉTHYL-) [ou diéthylmétaphénylènediamine]. Prép. Propr., 1, 211.
- (MÉTANIDODIMÉTHYL-) [ou diméthylmétaphénylènediamine]. Prép. Propr., 1, 210. — Prép. Dér. acétyle, 1, 513.
- (MÉTANITRO-). Prép. Méthylation du bromhydrate, 1, 512.
- (MÉTANITRODIÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 210.
- (MÉTANITRODIMÉTHYL-). Prép. Produit de réduct., 1, 210. — Prép. Propr., 1, 513.
- (MÉTANITROPARACHLOR-). Prép. Propr., 2, 727.
- (MÉTANITROPHÉNYLAZODIMÉTHYL-). Prép. Réactions (*Staedel et Bauer*, 1, 515; (*Meldola*), 2, 195).
- (MÉTANITROPHÉNYLAZOMÉTACHLORODIMÉTHYL-). Prép., 1, 516.
- (MÉTHYL-). Action sur l'ac. phthalylaspartique, 1, 599. — Action de l'ac. nitrique étendu, 1, 603.
- (MONOÉTHYLMÉTANITRO-). Prép. Propr., 1, 430.
- (MONOMÉTHYLMÉTANITRO-). Prép. Propr., 1, 431.
- (NITROSODIMÉTHYL-). Action de HCl concentré, 1, 517.
- (ORTHOCHLORODIMÉTHYL-). Prép. Propr., Sels, 2, 292.
- (ORTHODINITRODIBENZYL-). Prép. 1, 254.
- (ORTHONITRO-). Prép. au moyen de l'orthonitrophénol, 1, 512.
- (ORTHONITROBENZYL-). Prép. Propr., 1, 254.

- (PARACHLORODIMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, dér. nitrosé, **2**, 293.
- (PARANITRO-). Prép. au moyen du paranitrophenol, **1**, 512. — Action sur le chlorure de méthanitrodiazobenzène, **2**, 183.
- (PARANITROSOMÉTHYL-). Prép. Réactions, **1**, 335.
- (PARANITROSOMÉTHYL-). Prép. Réactions, **1**, 334.
- (SÉBATE D'). Prép. Prop. Anilide, **2**, 637.
- (TRIMÉTHYLDIÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 786.
- ANILIQUES (Acides). Constitut., **2**, 734.
- ANISATES. Prép. de quelques anisates métalliques, **1**, 62.
- ANISIQUE (Acide). Synth., **2**, 177.
- ANISIQUE (Alcool). Prép. Propr., **1**, 787.
- ANISIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec l'éthylananiline, **2**, 189, 729.
- ANISOL. Dédoublément par la chal. **1**, 426. — Dér. chlorés, **2**, 69. — Action du chlorure d'urée, **2**, 177.
- (ARSINO-). Format., **1**, 605.
- ANISYLARSINIQUE (Acide Mono-). Prép. Propr., **1**, 605.
- ANTHRACÈNE. Dér. chlorés et bromés. **1**, 228. — Chal. de combust. et de format., **1**, 864.
- (DIHYDRE D'). Action de COCl^2 , **2**, 426.
- (1. 3. DIMÉTHYL-). Prép., **2**, 760.
- (α -MÉTHYL-). Prép. Propr., **2**, 756.
- (NAPHTYL-). Prép. Propr., **2**, 620.
- (TRIMÉTHYL-). Prép. Propr., **2**, 730.
- ANTHRACÈNECARBONIQUE (Acide). Ether méthylique. Action des halogènes, de SO^2H^2 , **2**, 425.
- (Acide γ -Brom-). Prép. Propr., **2**, 425.
- (Acide γ -Chlor-). Prép. Propr. Ether méthylique, **2**, 424.
- ANTHRACHRYSONE [ou tétraoxyanthraquinone]. Prép. Propr. Dér. tétracétylé, **1**, 284. — Synth., **1**, 904.
- (DIMÉTHYL-). Prép. Constitut. Dér. tétracétylé, **1**, 285.
- ANTHRAGALLOL (DIMÉTHYL-). Prép. Propr., **2**, 427.
- (MÉTHYL-). Prép. et propr. de quatre isomères, **1**, 512.
- (TRIACÉTYLMÉTHYL-). Propr., **1**, 542.
- (TRIMÉTHYL-). Prép. Propr. Constitut. Réactions, **2**, 428.
- ANTHRANILIQUE (Acide ETHOXYMÉTHÉNYLDI-). Prép., **1**, 329.
- ANTHRAQUINONE (CHLOR-). Prép. Propr., **1**, 535.
- (DICHLOR-). Prép. Propr., **1**, 228.
- (1. 3. DIMÉTHYL-). Structure. Oxydat., **2**, 759.
- (2. 3-DIMÉTHYL-). Constitut. Propr., **2**, 758.)
- (α -MÉTHYL-). Propr., **2**, 756.
- (MÉTHYLÉRYTHROOXY-). Prép. Propr. Constitut., **2**, 756.
- (NAPHTO-). Prép. Propr., **1**, 620.
- (PENTAOXY-). Prép. Constitut., **1**, 283. — Dér. pentacétylé, **1**, 284.
- (TÉTRAOXY- [ou anthrachryson-]). Prép. Propr. Dérivé tétracétylé, **1**, 284.
- ANTHRAQUINONES (Oxy-). Synth. par les ac. benzoïque et métoxybenzoïque, **1**, 902. — Spectres d'absorption des dérivés méthylés, **1**, 619.
- ANTHRAQUINONECARBONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép., **1**, 207.
- ANTHRONE (NITROSO-). Constitut. Réactions, **2**, 314.
- ANTIMOINE. Séparat. de l'étain, **1**, 51. — Séparat. de l'arsenic et de l'étain, **1**, 54. — Combinaisons aromatisées, **1**, 219. — Poids atomique, **1**, 391. — Densité de vap., **2**, 490.
- (OXYDE D'). Réaction colorée avec le β -naphтол, **1**, 461.
- (SULFATE D'). Prép. Décomposit. par l'eau, **2**, 257.
- (SULFURE D'). Chal. de format., **1**, 15. — Chlorosulfures, **1**, 16. — Sulfhydrate de sulfure et chlorhydrate de chlorure, **1**, 17. — Etats multiples du sulfure d'antimoine, **1**, 18.
- APATITE. Composition. Analyse d'une apatite manganésifère, **2**, 264.
- APOPHYLLÉNIQUE (Acide). Format. Propr. Sel de Ba, chloroplatinate, **1**, 628.
- ARABINOSE. Prép. Propr., **1**, 410. — Action de CyH , **1**, 411. — Constitut., **2**, 283.
- ARABINOSCARBONIQUE (Acide). Amide, lactone, **1**, 412; **2**, 111. — Constitut., **2**, 282.
- ARABONIQUE (Acide). Prép. Constitut., **1**, 411. — Sel de strontium, **2**, 283.
- ARGENT. Cristaux artificiels, **1**, 761. — Oxydat. lente à 250° en tubes scellés, **1**, 831; **2**, 342.
- ARGENT FULMINANT. Analyse et prép., **1**, 243.
- ARGENT (ARSÉNATES D'), **1**, 392.
- (AZOTATE D'). Action de quelques métalloïdes et métaux sur la dissolut. étendue de ce sel, **1**, 949.
- (MANGANIFLUORURE D'). Prép., **2**, 350.
- (PHOSPHATES D'), **1**, 392.
- URANATES D'), **1**, 397.
- (VANADATE D'). Prép., **2**, 652.
- ARGENTEUSES (Combinaisons). Leur non-existence (*Muthmann*), **2**, 131, (*Drechsel*), **2**, 258. — Leur préparation (*von der Pfordten*), **2**, 259.
- ARGENTEUX (Oxyde), Prép. Propr., **2**, 230.
- (SULFURE). Prép. Propr., **2**, 231.
- ARGILES. Constitut. et classifcat., **1**, 913; **2**, 116.

- (PHOSPHATE DE MAGNÉSIUM ET D'). Chal. de format., 1, 859.
- (SULFOCYANATE D'). Action sur l'ac. orthophtalique, 1, 273; sur les aldéhydes benzoïque, cinnamique, vanillérique et cinnanthylrique, 2, 382.
- AMYLAMINE (DIPHÉNYLISO-), 2, 389.
- AMYLAMINES (Iso-). Prép. des amines primaire, secondaire et tertiaire, 1, 958.
- AMYLGLYCOL bissecondaire normal symétrique. Format., 2, 81.
- AMYLIDÈNE (CHLORURE D'). Format. 2, 627.
- AMYLIQUE (Alcool) normal. Sa format. dans la fermentat. de la glycérine par le bacillus butylicus, 2, 803.
- ANACARDIQUE (Acide). Extract. Compos. Ether méthylique, 2, 749.
- ANALYSE ACIDIMÉTRIQUE, 1, 549.
- GAZOMÉTRIQUE. Graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques, 2, 696.
- MICROCHIMIQUE : des minéraux, 2, 332; des subst. albuminoïdes, 2, 455.
- ORGANIQUE élémentaire. Dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote par une seule combustion, 1, 463.
- ANÉMONINE. Extract., 1, 683. — Action des réducteurs, 1, 684; action du brome, 1, 685.
- (HYDRO-). Prép. Compos., 1, 685.
- ANILIDE (ACÉT-). Action de PCl_5 , 2, 398.
- (ACÉTOACÉT-). Action du Br, de l'ac. azoteux, des agents déshydratants, 1, 633.
- (ACÉTOTHIÈNONE). Prép., 1, 728.
- (ACÉTOTHIÈNONEACÉT-). Prép. 1, 728.
- (ANILIDOÉTHYLIDÈNE-). Prép. Propr., 2, 587.
- (BROMACÉTOACÉT-), 1, 633.
- (ISONITROS-), 1, 633.
- (MONOCHLORÉTHYLIDÈNE-). Prép. Propr., 2, 587.
- (NITROSOACÉTOTHIÈNONE-). Prép. 1, 728.
- β -ANILIDIQUES (Acides). Produits de condensat., 1, 429.
- ANILINE. Combinais. avec le phénylmercaptan perchloré, 1, 260. — Format. au moyen du phénol, 1, 417. — Action sur l'ac. phthalylaspartique, 1, 598. — Combinais. avec l'ac. phosphorique, 1, 782. — Transform. en nitrobenzine, 2, 540.
- (BENZOYLORTHONITROBENZYL-). Prép. Propr., 1, 255.
- (DICROMATE D'). Prép. Propr., 2, 727.
- (DIÉTHYL-). Condensat. avec les aldéhydes parachlorobenzoïque et paranitrobenzoïque, 1, 258. — Action de l'hydrate de chloral en prés. de ZnCl_2 , 1, 259. — Action du bromure d'acétyle, 1, 514.
- (DIÉTHYLMÉTANITRO-). Prép., 1, 432.
- (DIMÉTHYL-). Condensat. avec l'aldéhyde parachlorobenzoïque, 1, 257. — Action sur le chloral en prés. de ZnCl_2 , 1, 259. — Action du chlorure de soufre, 1, 426. — Action du bromure d'acétyle, 1, 514. — Action de l'ac. nitrique étendu, 1, 602.
- (DINITRODIMÉTHYL-). Prép. Réactions, 1, 603.
- (DIOXYDIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 426.
- (DITHIODIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 426. — Action des réducteurs, 1, 427.
- (ÉTHYLÈNE-). Produits de condensat. avec les aldéhydes, 2, 188, 729.
- (FLUOR-). Prép. des isomères méta et para, 1, 619.
- (ISODINITRODIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 603. — Constitut. d'un dérivé de ce corps, 2, 549.
- (MÉTACHLORODIMÉTHYL-). Action du bromure d'acétyle, 1, 514.
- (MÉTACHLOROPHÉNYLAZODIMÉTHYL-). Prép., 1, 516.
- (MÉTAMIDODIÉTHYL-)[ou diéthylmétaphénylènediamine]. Prép. Propr., 1, 211.
- (MÉTAMIDODIMÉTHYL-)[ou diméthylmétaphénylènediamine]. Prép. Propr., 1, 210. — Prép. Dér. acétyle, 1, 513.
- (MÉTANITRO-). Prép. Méthylation du bromhydrate, 1, 512.
- (MÉTANITRODIÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 210.
- (MÉTANITRODIMÉTHYL-). Prép. Produit de réduct., 1, 210. — Prép. Propr., 1, 513.
- (MÉTANITROPARACHLOR-). Prép. Propr., 2, 727.
- (MÉTANITROPHÉNYLAZODIMÉTHYL-). Prép. Réactions (Staedel et Baucr., 1, 515; Meldola), 2, 195.
- (MÉTANITROPHÉNYLAZOMÉTACHLORODIMÉTHYL-). Prép., 1, 516.
- (MÉTHYL-). Action sur l'ac. phthalylaspartique, 1, 599. — Action de l'ac. nitrique étendu, 1, 603.
- (MONOÉTHYLMÉTANITRO-). Prép. Propr., 1, 430.
- (MONOMÉTHYLMÉTANITRO-). Prép. Propr., 1, 431.
- (NITROSODIMÉTHYL-). Action de HCl concentré, 1, 517.
- (ORTHOCHLORODIMÉTHYL-). Prép. Propr., Sels, 2, 292.
- (ORTHODINITRODIBENZYL-). Prép. 1, 254.
- (ORTHONITRO-). Prép. au moyen de l'orthonitrophénol, 1, 512.
- (ORTHONITROBENZYL-). Prép. Propr., 1, 254.

- (PARACHLORODIMÉTHYL-). Prép. Prop. Sels, dér. nitrosé, **2**, 293.
- (PARANITRO-). Prép. au moyen du paranitrophénol, **1**, 512. — Action sur le chlorure de métanitrodiazobenzène, **2**, 183.
- (PARANITROSOCÉTHYL-). Prép. Réactions, **1**, 335.
- (PARANITROSOMÉTHYL-). Prép. Réactions, **1**, 334.
- (SÉBATE D'). Prép. Prop. Anilide, **2**, 637.
- (TRIMÉTHYLDIÉTHYL-). Prép. Prop., **1**, 786.
- ANILIQUES (Acides). Constitut., **2**, 734.
- ANISATES. Prép. de quelques anisates métalliques, **1**, 62.
- ANISIQUE (Acide). Synth., **2**, 177.
- ANISIQUE (Alcool). Prép. Prop., **1**, 787.
- ANISIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec l'éthylaniline, **2**, 189, 729.
- ANISOL. Dédoublément par la chal. **1**, 426. — Dér. chlorés, **2**, 69. — Action du chlorure d'urée, **2**, 177.
- (ARSINO-). Format., **1**, 605.
- ANISYLARSINIQUE (Acide Mono-). Prép. Prop., **1**, 605.
- ANTHRACÈNE. Dér. chlorés et bromés, **1**, 228. — Chal. de combust. et de format., **1**, 864.
- (DIHYDRAURE D'). Action de COCl^2 , **2**, 423.
- (1. 3. DIMÉTHYL-). Prép., **2**, 760.
- (α -MÉTHYL-). Prép. Prop., **2**, 756.
- (NAPHTYL-). Prép. Prop., **2**, 620.
- (TRIMÉTHYL-). Prép. Prop., **2**, 739.
- ANTHRACÈNECARBONIQUE (Acide). Ether méthylique. Action des halogènes, de SO^2H^2 , **2**, 425.
- (Acide γ -Brom-). Prép. Prop., **2**, 425.
- (Acide γ -Chlor-). Prép. Prop. Ether méthylique, **2**, 424.
- ANTHRACHRYSONE [ou tétraoxyanthraquinone]. Prép. Prop. Dér. tétracétylé, **1**, 284. — Synth., **1**, 904.
- (DIMÉTHYL-). Prép. Constitut. Dér. tétracétylé, **1**, 285.
- ANTHRAGALLOL (DIMÉTHYL-). Prép. Prop., **2**, 427.
- (MÉTHYL-). Prép. et propr. de quatre isomères, **1**, 512.
- (TRIACÉTYLMÉTHYL-). Prop., **1**, 542.
- (TRIMÉTHYL-). Prép. Prop. Constitut. Réactions, **2**, 428.
- ANTHRANLIQUE (Acide ÉTHOXYMÉTHÉNYLDI-). Prép., **1**, 329.
- ANTHRAQUINONE (CHLOR-). Prép. Prop., **1**, 535.
- (DICHLOR-). Prép. Prop., **1**, 228.
- (1. 3. DIMÉTHYL-). Structure. Oxydat., **2**, 759.
- (2. 3-DIMÉTHYL-). Constitut. Prop., **2**, 758.)
- (α -MÉTHYL-). Prop., **2**, 756.
- (MÉTHYLÉRYTHROOXY-). Prép. Prop. Constitut., **2**, 756.
- (NAPHTO-). Prép. Prop., **1**, 620.
- (PENTAOXY-). Prép. Constitut., **1**, 283. — Dér. pentacétylé, **1**, 284.
- (TÉTRAOXY- [ou anthrachryson]). Prép. Prop. Dérivé tétracétylé, **1**, 284.
- ANTHRAQUINONES (Oxy-). Synth. par les ac. benzoïque et métoxybenzoïque, **1**, 902. — Spectres d'absorption des dérivés méthylés, **1**, 619.
- ANTHRAQUINONECARBONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép., **1**, 207.
- ANTHRONE (NITROSO-). Constitut. Réactions, **2**, 814.
- ANTIMOINE. Séparat. de l'étain, **1**, 51. — Séparat. de l'arsenic et de l'étain, **1**, 54. — Combinaisons arom., **1**, 219. — Poids atomique, **1**, 391. — Densité de vap., **2**, 490.
- (OXYDE D'). Réaction colorée avec le β -naphthol, **1**, 461.
- (SULFATE D'). Prép. Décomposit. par l'eau, **2**, 257.
- (SULFURE D'). Chal. de format., **1**, 15. — Chlorosulfures, **1**, 16. — Sulfhydrate de sulfure et chlorhydrate de chlorure, **1**, 17. — Etats multiples du sulfure d'antimoine, **1**, 18.
- APATITE. Composition. Analyse d'une apatite manganésifère, **2**, 264.
- APOPHYLLÉNIQUE (Acide). Format. Prop. Sel de Ba, chloroplatinate, **1**, 628.
- ARABINOSE. Prép. Prop., **1**, 410. — Action de CyH , **1**, 411. — Constitut., **2**, 283.
- ARABINOSCARBONIQUE (Acide). Amide, lactone, **1**, 412; **2**, 111. — Constitut., **2**, 282.
- ARABONIQUE (Acide). Prép. Constitut., **1**, 411. — Sel de strontium, **2**, 283.
- ARGENT. Cristaux artificiels, **1**, 761. — Oxydat. lente à 250° en tubes scellés, **1**, 834; **2**, 342.
- ARGENT FULMINANT. Analyse et prép., **1**, 243.
- ARGENT (ARSÉNIATES D'), **1**, 392.
- (AZOTATE D'). Action de quelques métalloïdes et métaux sur la dissolut. étendue de ce sel, **1**, 949.
- (MANGANIFLUORURE D'). Prép., **2**, 350.
- (PHOSPHATES D'), **1**, 392.
- URANATES D'), **1**, 397.
- (VANADATE D'). Prép., **2**, 652.
- ARGENTEUSES (Combinaisons). Leur non-existence (*Muthmann*), **2**, 131, (*Drechsel*), **2**, 258. — Leur préparation (*von der Pfordten*), **2**, 250.
- ARGENTEURS (Oxyde), Prép. Prop., **2**, 260.
- (SULFURE). Prép. Prop., **2**, 261.
- ARGILES. Constitut. et classificat., **1**, 913; **2**, 116.

ARSENIC. Séparat. de Sb et Sn, 1, 54. — Dens. de vap. au rouge blanc, 2, 360.

— (IODO-SULFURE D'). Propr. Réactions, 2, 345.

ARSENÉUX (Anhydride). Combinaiss. avec les chlorures, bromures et iodures de K et de Am, 1, 110. — Combinaiss. avec l'anhydride sulfurique, 1, 361. — Réaction colorée avec la pyrocatéchine et la codéine, 1, 461. — Action sur les chlorures d'acides, 1, 896.

ARSENIQUE (Acide). Réactions colorées avec la pyrocatéchine et la réorcin, 1, 460.

ARSENIE (DIANISYL). Prép. et propr. du chlorure, 1, 601.

— (MONOANISYL-). Prép. de l'oxyde et du chlorure, 1, 604.

— (TIAMANISYL-). Prép. Propr., 1, 604.

— (TRIPHÉNYLÉTHYL-). Prép., 1, 606.

ARSONIUM (TÉTRABENZÉYL-). Prép. des chlorure, bromure et iodure, 1, 217.

— (TMBENZYLÉTHYL-). Propr. de l'iodure, 1, 217.

— (TRIBENZYLISOAMYL-). Propr. de l'iodure, 1, 217.

— (TRIBENZYLISOPROPYL-). Prop. de l'iodure, 1, 217.

— (TRIBENZYL MÉTHYL-). Prép. du chlorure et de l'iodure, 1, 216, 217.

— (TRIBENZYLPROPYL-). Iodure, 1, 217.

ARUM ITALICUM. Glucoside vénéneux qu'il renferme, 1, 79.

ASPARAGINE. Décompos. par l'eau, les acides, la magnésie, 1, 842.

— (DIPHÉNYL-). Format. Dér. phthalique, 1, 596.

— (MÉTHYLPHÉNYL-) PHTALIQUE, 1, 599.

ASPARTIDE (DIPHÉNYLAMINE-) PHTALIQUE. Prép., 1, 599.

— (MÉTHYLPHÉNYL-) PHTALIQUE. Prép. Propr., 1, 599.

ASPARTIQUE (Acide). Action de HCl, 1, 845. — Transformat. de l'ac. actif en ac. inactif, 2, 99.

— (Acide PHTALYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 597. — Action de AsH_3 de l'aniline, de la diphenylamine, de la méthylaniline, 1, 598.

ASTRANITE. Températ. de transformat., 1, 105.

ATOMICITÉ : du tellure, 2, 401.

ATROPIQUE (Acide MÉTÉYL-). Synth. et propr., 1, 598.

AURIMANINE. Prép. Propr., 1, 558.

AURIQUE (CHLORIMÈRE). Prép., 1, 558.

— (CHLORURE). Sublimation et analyse, 1, 550.

AUROSAMINE (Sesqui-). Prép. Composition, 1, 557.

— (TRI-). Prép., 1, 557.

AWTYLAMINE (Sesquitydr-). Constitut., 1, 557.

— (TINYDR-). Constitut., 1, 557.

AVIDITÉ. Remarques critiques sur la formule de l'avidité, 1, 835. — Sur les remarques critiques de M. Hagemann au sujet de la formule de l'avidité, 2, 125.

AZÉLAQUE (Acide). Format., 2, 516.

AZINES. Nouv. mode de format., 1, 975.

AZOBERZINE. Action de AzO^{H} , 2, 291.

— Décomposit. pyrogénée, 2, 527.

— (AMIDO-). Prép., 1, 514. — Action sur l'acétophénonacétacétate d'éthyle, 1, 910.

— (CYANO-). Prép. Propr., 1, 398.

— (MÉTABROM-). Prép., 2, 291. — Propr. Dér. nitré, 1, 469.

— (MÉTATÉTRA-). Chloroplatinat, chloraurate, 1, 974.

— (MONOCHLORÉTYDR-). Prép. Propr., 1, 387.

— (ORTHOAMIDO-). Prép. Propr. Sels, 2, 410.

— (ORTHOBROM-). Propr., 2, 409.

— (OTRMONITRO-). Prép., 1, 516. — Prép. Propr., 2, 410.

— (PARABROM-). Action des acides azotique et sulfurique, 2, 291, 409.

— (PARABROMÉTYDR-). Propr., 2, 293.

— (PARACHLOR-). Prép. Propr., 1, 331. — Dér. nitré, 1, 337. — Transformat. en un dér. du diphenyle, 1, 337.

— (PHÉNYLPYRROL-). Prép. Propr., 1, 642.

— (PYRROL-). Prép. Propr., 1, 611.

— (TÉTRANITRODIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 603.

AZOBERZINES (BROM-). Propr. des trois isomères, 1, 516.

— (NAPHTOL-) isomériques, 1, 620.

AZOBERZINEPARACARBONIQUE (Acide).

Prép. Propr. Sels, 1, 339.

AZOBERZINESULFAMIDE (PARACHLOR-).

Prép. Propr., 1, 339.

AZOBERZINESULFONIQUE (Acide MÉTABROMO) Prép. Sels, 2, 291, 406.

— (Acide MONONITRO-). Prép. Propr., 2, 410.

— (Acide PARACHLOR-). Prép. Sels, 1, 336.

AZOÏQUES (Composés). Synth. de mat. color. azoïques mixtes au moyen de diamines aromat., 1, 473. — Prép. de dérivés azoïques, 1, 511. — Couleurs azoïques dér. de la benzidine, 1, 530. — Constitut. des dér. azoïques, 2, 182. — Combinaiss. azoïques, 2, 408. Dér. orthoamidazoïques, 2, 567.

AZONAPHTALINE (β -AMIDO-). Prép. Propr., 1, 281.

— (ONY-). Prép., 1, 292.

AZO- α -NAPHTALINE (PYRROL-). Propr., 1, 642.

- AZO- β -NAPHTALINE** (PYRROL-). Prop., 1, 642.
 — (ETHYLPYRROL-). Prop., 2, 643.
AZONAPHTOLS (BENZOL-). Prop. des isomères, 1, 621.
 — (TOLUENE-). Prop. et éthers des divers isomères, 1, 622.
AZONUM (Bases). Recherches de Witt, 2, 575.
 — (PHÉNYLNAPHTOPHÉNANTHR-). Constitut. de l'hydrate. Prop. et propr. du nitrate, 2, 576.
AZOPARATOLINE. Prop., 2, 564.
AZOPARATOLUÈNE (ETHYLPYRROL-). Prop., 1, 642.
 — (PYRROL-). Prop. propr., 1, 641.
AZOPHÉNÈNE. Prop., 2, 563. — Propr. Réactions, 2, 564.
AZOTATES. Action de AzO^H sur leur solubilité, 1, 677. — Format. et décomposit. des azotates contenus dans les eaux de rivière et de source, 2, 255. — Y a-t-il format. d'azotates dans l'organisme des végétaux supérieurs? 2, 606.
AZOTE. Dosage de l'azote total dans les mat. organ., 1, 94. — Dosage de Az contenu dans les mat. organ. naturelles, 1, 122. — Dosage de l'azote, du carbone et de l'hydrogène par une seule et même combustion, 1, 463. — Azote combiné enlevé au sol par le drainage, 2, 678. — Fixat. directe de l'azote atmosphér. par la terre végétale, 2, 684. — Fixat. de Az atmosphér. par la terre en prés. des végétaux, 2, 688.
 — (BROXYDE D'). Densité à -100° , 2, 490.
AZOTÈS (Substances). Analyse des subst. azotés de l'organisme, 2, 438.
AZOTEUX (Acide). Réaction de Griess sur ce corps en prés. de l'eau oxygénée, 1, 388. — Action sur l'acétone, 1, 950. — Réaction mutuelle des acides azoteux et sulfureux, 2, 129, 643. — Dédoublement sous l'infl. des acides, 2, 254.
AZOTYMOL (PHÉNYL-). Constitut., 1, 66.
 — (PHÉNYLDIS-). Constitut., 1, 66.
AZOTIQUE (Acide). Action sur les amines, les acides amidés et les amides, 2, 273; sur quelques acides bibasiques, 2, 275.
AZOTIQUE (Anhydride). Divers modes de prépar., 2, 172.
AZOTITES. Azotites doubles de césium et de rubidium, 1, 113. — Réaction de l'azotite de sodium sur la liqueur cupropotassique, 2, 253. — Format. et décomposit. des azotites en solut. dans les eaux de rivière et de source, 2, 255.
AZOTOLUÈNE (MONOCHLOR-). Prop., 1, 339.
 — (ORTHOAMMO-). Action de ses dér. diazoïques sur les phénols et les amines, 2, 563.
 — (ORTHODIAZO-). Combinais. avec l' α -naphtol et le β -naphtol, 2, 568.
 — Action sur la β -naphtylamine, 2, 568.
 — (PARAMIDO-). Combinais. de ses dér. diazoïques avec les naphtols, 2, 563.
p-AZOTOLUÈNE. Dérivés nitrés, bromés, hydrazoïque, 2, 293.
AZOTYLE (Groupe). Remplacement du groupe AzH^1 par AzO^2 dans les composés aromatiques, 2, 540.
AZOXYBENZINE (HEXA-). Prop. structure, 2, 410.
 — (NITRO-). Prop. Prop., 2, 410.
AZOXYTOLUÈNE (ORTHO-). Prop., 2, 732.
AZULMIQUE (Matière). Produits d'oxydat. de la mat. noire obtenue par l'électrolyse du charbon de cornue en solut. ammoniacale, 2, 238, 610.

B

- BACILLUS BUTYLICUS**. Fermentat. de la glycérine provoquée par ce bacille, 2, 802.
BACTERIUM ACETI. Son action chimique sur l'alcool méthylique, les hydrates de carbone et la mannite, 2, 460.
BARBITURIQUE (Acide DIBROMO-). Prop., 1, 502.
 — (Acide DICHLORO-). Prop. Prop., 1, 502.
BARYUM. Recherche microchimique, 2, 333.
 — (CHLORURE DE). Hydrates, 2, 29.
 — (HYDRATE DE). Constitut., 1, 178; 2, 495.
 — (LACTATE DE). Prépr. Prop., 1, 736.
 — (MONOSULFURE DE). Prop., 2, 173.
 — (PHOSPHATE DE). Prépr. du phosphate mixte de Ba. et Na. Applicat. à l'analyse acidimétrique, 1, 547.
 — (SULFHYDRATE DE). Prépr. Réactions, 2, 173.
 — (VANADATES DE), 2, 654.
BENZALDOXIME. Conversion en benzylamine, 1, 793.
BENZAMIDE. Action du chlorure cyanurique, 2, 174. Action de AzO^H , 2, 300.
 — (DITHYL-). Prop. Nitration, 2, 300.
 — (DIMÉTHYL-). Action de AzO^H , 2, 299.

- (ETHYL-). Prépr., 1, 769. — Action de AzO^3H , 2, 300.
- (MÉTHYL-). Prépr. Action de AzO^3H , 2, 300.
- (ORTHOAMIDO-). Action de l'ac. azoteux, 2, 397.
- BENZÉNYLAMIDINE (PHÉNYLBENZYLENE-). Prépr. Propr., 1, 255.
- BENZHYDRAZOÏNE. Prépr. Propr. Constitut., 1, 335.
- (MÉTAMÉTHYL-). Prépr., 1, 335.
- (ORTHONITRO-). Prépr., 1, 336.
- (ORTHOXY-). Prépr., 1, 336.
- BENZHYDRYLAMINE. Prépr. au moyen de la benzophénone, chlorhydrate, chloroplatinate, 1, 593. — Prépr. par réduct. de la benzophénoxime, 1, 793.
- (FORMYL-). Prépr., 1, 593.
- BENZIDINE. Couleurs azoïques qui en dérivent, 1, 529. — Action sur l'acétonylacétone, 1, 808; sur l'acétophénonacétoacétate d'éthyle, 1, 810.
- (DINITRO-). Prépr. Propr., 2, 550.
- (TÉTRANITRODIMÉTHYL-). Format., 2, 550.
- BENZILE. Action des aldéhydes et de l'ammoniaque, 2, 191.
- (DICYANHYDRINE DU). Prépr. Propr., 1, 272.
- (ISO-). Réactions, 1, 253.
- BENZINE. Dérivés divers, 1, 199. — Combinats. avec la phénylphthalide, 1, 207. — Produits de condensat. avec l'aldéhyde téréphtalique, 1, 525. — Action du chlorure de succinyle en prés. de Al^3Cl^3 , 1, 658. — Constitution de la benzine (*Thomsen*), 1, 776; (*Ladenburg*), 1, 778; (*Claus*), 2, 723. — Action de l'acétylène en prés. de Al^3Cl^3 , 1, 914. — Action de l'anhydride sulfureux, 1, 935. — Décomposit. pyrogénée d'un mélange de benzine et d'éthylène, 2, 526.
- (DIBROMO-). Prépr. des isomères méta et para, 2, 212. — Action de Al^3Cl^3 sur le dérivé para, 2, 214, 610.
- (DIÉTHÉNYLTÉTRAMIDO-). Prépr. Propr., 2, 145.
- (DIÉTHYLPARADICHLORO-). Nitration, 1, 42.
- (ETHYL-). Décomposit. pyrogénée, 2, 526.
- (ETHYLPARADICHLORO-). Dér. mono- et trinitré, 2, 41.
- (FLUO-). Prépr. facile. Propr., 1, 618.
- (HEPTYL-). Dér. mononitré et monosidé, 1, 50.
- (HEXADÉCYL-). Prépr. Propr. Dér. nitré et amidé, 1, 322.
- (ISOBUTYL-). Prépr. Propr., Oxydat. Dér. sulfoniques, 1, 701.
- (ISOPROPYL-). Prépr. Action de SO^3H^2 , 1, 420.
- (MÉTADINITRODIAZOAMIDO-). Prépr. Ether éthylique, 2, 184.
- (MÉTADINITRODIAZOBENZYLAMIDO-). Prépr. Isomère, 2, 186.
- (MONOBROMO-). Deuxième isomère, 1, 324. — Action du méthylate de sodium, 1, 779. — Nouv. mode de prépar. (*Leroy*), 2, 211, 610.
- (MONOÉTHÉNYLTÉTRAMIDO-). Prépr., 2, 146.
- (NITRO-). Action de la lumière sur sa dissolut. alcoolique, 1, 555.
- (OCTADÉCYL-). Prépr. Propr. Dér. nitré et amidé, 1, 322.
- (ORTHODIÉTHYL-). Oxydat. par MnO^4K , 1, 964.
- (ORTHOÉTHYLPROPYL-). Oxydat. par MnO^4K , 1, 964.
- (PARABROMONITRO-). Transform. en parabromaniline, 2, 541.
- (PARADIBROMO-). Action du méthylate de sodium, 1, 779.
- (PARADINITRODIAZOBENZYLAMIDO-). Prépr. Propr., 2, 186.
- (PARAFLUONITRO-). Prépr. Propr., 1, 619.
- (PENTACHLORO-). Action de l'acide sulfurique fumant, 2, 36.
- (PENTAMÉTHYL-). Prépr. Propr., 2, 235. — Action de SO^3H^2 , 2, 236.
- (PYRROLAZOPARADIMÉTHYLAMIDO-). Prépr., 1, 642.
- (SULFO-IMIDO-). Prépr. Propr. des isomères ortho, méta, para, 2, 402.
- (TÉTRACHLORO-). Action de SO^3H^2 , 2, 39.
- (TÉTAMÉTHYL-). Prépr. Propr. Dér. sulfoniques, 1, 202, 204, 423.
- (TÉTAMIDO-). Prépr., 2, 146.
- (TRIBROMO-). Symétrique. Action du méthylate de sodium, 1, 779. — Prépr. de deux isomères en partant de la paradibromobenzine, 2, 214. — Nitration, 2, 215, 610.
- (α TRICHLORO-). Hexachlorure, 2, 523.
- BENZINECARBONIQUE (Acide AZOPHÉNOL-). Prépr., 2, 555.
- BENZINESULFINIQUE (Acide MÉTANITRO-). Prépr., 2, 401, 556.
- BENZINESULFONATE DE SODIUM (DIAZOMÉTHYLAMIDO-). Prépr. Propr., 2, 561.
- (ETHYLAMIDOAZO-). [ou orangé monométhylé]. Prépr., 2, 532.
- (MÉTHYLAMIDOAZO-). [ou orangé monométhylé]. Prépr., 2, 561.
- BENZOÏNE (BENZYL-). Format. sous l'infl. de la lumière, dédoublement, 1, 256.
- BENZOÏQUE (Acide). Chal. de combust. et de format., 2, 699, 701.
- (Acide ISOBUTYL-). Prépr. et sels des isomères méta et para, 1, 701.

- (Acide MÉTACTYANO-). Réactions. Amidoxime, **1**, 972.
- (Acide MÉTADIAZO-). Transform. de l'imide en acides chloramidobenzoïques, **1**, 973.
- (Acide MÉTADIMÉTHYLPIRRYL-). Prép. Propr. Sels, constitut., **1**, 459.
- (Acide MÉTAMIDO-). Action sur l'acétophénon-acétoacétate d'éthyle, **1**, 810.
- (Acide MÉTAOXYNITRO-). Prép. et prop. de trois isomères, **2**, 301.
- (Acide ORTHOAMIDO-). Action de l'éther imidocarbonique, **1**, 329.
- (Acide ORTHODICHLOROBROMOVINYL-). Propr., **2**, 754.
- (Acide ORTHOTRICHLOROVINYL-). Propr. Ether méthylique, **2**, 754.
- (Acide PAROXY-). Dér. dibromé, **1**, 62.
- (Acide PAROXYNITRO-). Prép. Constitut., **2**, 301.
- BENZOÏQUE (Aldéhyde). Action du formiate d'ammonium, **1**, 393. — Condensat. avec l'ac. hippurique, **1**, 595. — Condensat. avec l'éthylènaniline, **2**, 188, 729. — Action du méthylate de sodium, **2**, 377. — Action du sulfocyanate d'ammonium, **2**, 380.
- (Aldéhyde DIÉTHYLPARAMIDO-). Prép., **1**, 260.
- (Aldéhyde DIMÉTHYLPARAMIDO-). Prép., **1**, 259.
- (Aldéhyde DITHIACÉTYL-). Prép. Propr., **1**, 575.
- (Aldéhyde MÉTANITRO-). Combinais. avec les hydrocarbures, **1**, 324. — Action sur l'éther acétoacétique en prés. de AzH_3 , **2**, 444.
- (Aldéhyde ORTHONITRO-). Action sur l'éther acétoacétique, **2**, 444.
- (Aldéhyde PARACHLORO-). Condensat. avec la diméthylaniline, la diéthylaniline, la diphenylamine, **1**, 257.
- (Aldéhyde PARANITRO-). Prép. avec le nitrotoluène, **1**, 249. — Condensat. avec la diéthylaniline, **1**, 258. — Action sur l'éther acétoacétique, **2**, 444. — Condensat. avec la diméthylmétatoluidine, la diméthylmétachloraniline et la métaanisidine, **2**, 559.
- BENZOÏQUES (Ethers). Mode de prépar., **1**, 427.
- BENZONIQUE (Acide DIÉTHYL CARBO-). Prép. Propr., **2**, 528.
- BENZONITRILE. Action du sodium en prés. de l'alcool, **2**, 544.
- BENZOPHÉNONE. Action du formiate d'ammonium, **1**, 593. — Action du sulfure phosphorique, **2**, 190. — Prép., **2**, 737.
- (DIPHÉNYL-). Prép. Propr., **1**, 687.
- (ORTHODIOXY-). Prép. Dérivés divers, **1**, 719.
- (PARADICYANO-). Prép. Propr., Combinais. avec la phénylhydrazine, **1**, 971.
- TÉTRAMÉTHYLDIAMIDO-). Combinais. avec la phénylhydrazine, **2**, 548.
- BENZOPHÉNONE PARADICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr., **1**, 971.
- BENZOPHÉNOXIME. Transform. en benzhydrylamine, **1**, 793.
- o-BENZOQUINONE (TÉTRABROMO-). Prép. Propr., **2**, 547.
- (TÉTRACHLORO-). Propr., **2**, 547.
- BENZOQUINONE CARBONIQUES (Acides), **1**, 904.
- BENZOYLACÉTIQUE (Acide ORTHOMÉTADIMÉTHYL-) [ou paraxylyl- β -acétonique]. Prép. Propr. Sels, **1**, 417.
- BENZOYLACÉTIQUE (Ether). Action du bromure de triméthylène, **1**, 770.
- BENZOYLE (CHLORURE DE). Action sur le cyanurate d'argent, **2**, 175.
- (CYANURE DE). Action de l'ac. acétique saturé de HCl , **2**, 385.
- (PEROXYDE DE). Action sur la benzine, le toluène, le métaxyène, **1**, 592.
- BENZYLAMINE. Prép., **1**, 333. — Nouv. mode de prép. Sels, **1**, 691. — Prép. au moyen de la benzaldoxime, **1**, 793. — Modific. du procédé de prép., **2**, 549.
- (ACÉTYL-) [ou benzylacétamide]. Prép. dér. nitré, **1**, 252.
- (AMIDO-). Prép. Sels, urée et sulfo-urée, **1**, 252.
- (FORMYLDI-). Prép. Propr., **1**, 593.
- (TRI-). Action des iodures de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle et du chlorure de benzylo, **1**, 213.
- (TRINITROTRI-). Prép., **1**, 213, 251.
- BENZYLARSINE (OXYSULFHYDRATE DE DI-). Prép. Propr., **1**, 218.
- (TRI-). Prép., **1**, 215. — Oxyde, sels, **1**, 216.
- BENZYLARSINIQUE (Acide DI-). Propr., **1**, 217. — Sels, **1**, 218.
- (CHLORURE). Prép., **1**, 218.
- BENZYLARSINIQUES (Combinaisons). Prép., **1**, 214.
- o-BENZOYLBENZOÏQUE (Acide β -CHLORO-). Prép. Propr., **1**, 535.
- (Acide MÉTADIMÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 206.
- (Acide PARAMÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 206.
- (Acide TRIMÉTHYL-). Prép., **1**, 203.
- BENZYLE (ACÉTATE DE). Prép., **2**, 379.
- (BENZOATE DE). Prép., **2**, 377. — Isomérisation avec la benzoïne, **2**, 378.
- (CHLORURE D'ORTHONITRO-). Action sur le dér. sodique de l'éther malonique, **1**, 963; sur l'éther sodicoéthylmalonique, **1**, 967.

- (CHLORURE DE PARANITRO-). Action sur le dér. sodique de l'éther malonique, 1, 966; sur le dér. sodique de l'éther éthylique de l'ac. éthylmalonique, 1, 967.
- BENILÉNIMIDE. Prép. chlorhydrate et chloroplatinate des isomères ortho et para, 1, 256.
- BENZYLIDÈNACÉTOXIME. Prép. Action des déshydratants, 2, 383.
- BENZYLIQUE (Alcool PAROXY-). Prép. Propr., 1, 786; 2, 379.
- BENZYLIQUE (Ether ACÉTOPAROXY-). Prép. Propr., 1, 787.
- BENZYLORTHO-CARBONIQUE (Acide CYANURE DE). Prép. Propr. Sels, 1, 198.
- BERBAMINE. Propr. Sels, 1, 731.
- BERBÉRINE. Extraol., 2, 452. — Sels, oxyd., 2, 453.
- (HYDRO-) Prép. Propr., 2, 453.
- (HYDROKINÉSULFONE DE). Prép. Propr., 2, 452.
- BERBÉRINE-CHLOROFORME. Prép. Propr. Réactions, 2, 452.
- BIBLIOGRAPHIE. Chimie minérale et organique, par A. Gautier, 2, 79.
- BILE. Acides de la bile humaine, 2, 457.
- BILANIQUE (Acide Iso-). Propr. 1, 169.
- BIOGRAPHIQUES (Notices) : sur *Félix Leblanc*, 1, 1-xi; sur *Jules Bouis*, 1, xiii-xxii; sur *A.-M. Boulle-row*, 2, v-x.
- BISMUTH. Son atomicité, 1, 555. — Dér. alcooliques, 2, 654.
- (OXYDE DE). Réaction colorée avec le phénol et le thymol, 1, 461; avec l'eau oxygénée en prés. d'un alcali, 1, 562.
- (SULFATE DE). Prép. Action de l'eau et de HCl, 2, 258.
- (SULFOCYANATE DE). Prép. Propr., 1, 947.
- BISMUTHÉUX (HYDRATE). Action de l'eau oxygénée, 1, 561.
- BISMUTHIÈRE (TRIPHÉNYL-). Combinaison avec Cl et Br, 1, 555. — Prép. Chlorure et bromure, 1, 605.
- BISMUTHIQUE (Anhydride). Prép. facile, 1, 561.
- BISMUTHIENITYLE (BISMURE DE), 2, 657.
- (CHLORURE DE). Prép., 2, 655.
- (IODURE DE). Prép. Propr., 2, 655.
- (OXYDE DE). Prép., 2, 655.
- BISMUTHIÉTHYLE. Propr., 2, 654.
- BISMUTHIÉTHYLE. Prép. Propr. Action du Cl et du Br, 2, 654.
- BISNÉCÉLÉNAQUE (Acide). Prép. Réactions, constitut., 1, 58.
- BISNET (BENZYLIDÈNETHIO-) Prép. Propr. Dér. divers, 2, 381.
- BLEU DE MÉTHYLENE. Ses rapports avec la safranine, 1, 466.
- Bois. Dosage de la râpure de bois dans le papier, 2, 76.
- BORG. Rech. microchimique, 2, 334.
- BORGUE (Acide). Déterminat. qualité et quantité, 1, 169.
- BORNÉOL. Combinaison avec le cyanate de phényle, 1, 616.
- (ETHYLATE DE). Prép. Pouvoir rotat., 1, 490.
- BORNÉOLS. Isomérisie avec les camphres, 1, 903. — Bornéols de gérance et de succin, 1, 902.
- BORNÉLAMINE. Prép. Propr. Sels, 1, 616. — Constitut., 1, 618.
- (ACÉTYL-). Prép., 1, 617.
- (BENZYL-). Prép., 1, 617.
- (FORMYL-). Prép., 1, 617.
- (BOROTUNGSTATE DE CADMIUM. Voy. CADMIUM (BOROTUNGSTATE DE)).
- BRASSÈME (Di-). Prép., 2, 140.
- (TRI-). Prép. Propr., 2, 140.
- BRASSIDIQUE (Acide). Prép., 2, 140. — Dér. Divers, 2, 141.
- BREVETS ALLEMANDS : 1, 231-240; 264-268; 474-480; 733-736; 911-912.
- BREVETS ANGLAIS : 1, 75-80.
- BROME. Point de fusion et d'ébullit., 2, 252. — Rech. et dosage, 2, 331.
- Rech. microchimique, 2, 334. — Action sur l'urée, 2, 351.
- BROMHYDRIQUE (Acide). Solubilité à des températ. et sous des pressions différentes, 2, 252. — Etude thermique des dissolut. de BrH et de l'hydrate BrH, 2H²O, 2, 253. — Nouvelle hydrate BrH, H²O, 2, 253.
- BRUCINE. Constitut., 2, 451.
- BUTÉNYLTRICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 831.
- BUTYLAMINE (DMSO-). Chlorhydrate, 1, 958.
- (DIPHÉNYL-). Propr., 2, 389.
- (MONO-OSO-). Prép., 1, 957. — Ether oxamique, 1, 958.
- (TANISO-). Chloroplatinate, 1, 958.
- BUTYLAMINES (Iso-). Prép. Propr., 1, 957. — Ethers oxamiques, 1, 958.
- BUTYLOLENEFORME. Dér. bichloré, 2, 628.
- (Acé-)Formal., 2, 627.
- BUTYLE (SÉPARE DEL. Prép. Propr., 2, 656).
- BUTYLÈNEBIPHÉNYLDIAMINE. Prép. Sels, 2, 600.
- BUTYLÈNES. Prés. dans l'huile de gaz comprimé, leur examen, 2, 51.
- BUTYLÈNE (CHLORURE D'ISO-). Form., 2, 626.
- BUTYLIQUE (Aldéhyde iso-). Condensat. avec l'éthylénamine, 2, 189, 732. — Action du glycol, 2, 338, 742. — Action sur la quinaldine, 2, 742.
- BUTYRIQUE (Acide). Prép. à l'état de pureté, 1, 768.
- (Acide α-Bromo-). Action sur la triéthylamine, 2, 3.

- (Acide CHLOROS-). Trichlorure, 1, 963.
- (Acide CHLOROSY-). Structure, 1, 167.
- (Acide DICHLORO-). Structure, 1, 167.
- (Acide α - β -DICHLORO-). Prép. Propr., 2, 513.
- (Acide β -DIÉTHYLSULFONE-). Prép. Ether éthylique, 1, 524.
- (Acide β -DISULFOPHENYL-). Ether éthylique, 1, 523.
- (Acide Iso- α - β -DICHLORO-). Prép., 2, 544.
- (Acide β -OXY-) LÉVOGYRE. Prés. dans le sang d'un diabétique, 1, 545.
- BUTYRIQUE (Anhydride BUTYRYLBUTYRYL-) [ou dibutyrylbutyrique], 1, 146. — Prép. Propr. Dér. divers, 2, 622.
- BUTYRIQUE (Aldéhyde) normale. Prép., 2, 512. — Condensat., 2, 513.
- BUTYRONIUM. Action de l'iode de propyle et du zinc, 1, 571.
- BUTYLE (CHLORURE DE). Action de $AlCl_3$, 1, 146; 2, 281.

C

- CACOTWÉLINE [dérivé nitré de la brucine]. Oxydat. Réduct. Action du brome, 2, 451.
- CADAVÉRINE. Identité avec la pentaméthylènediamine, 1, 654; 2, 803. — Origine et odeur, 2, 12.
- CADMIUM. Séparat. du cuivre, 1, 119.
- (BOMBYCINATE DE). Dimorphisme et déterminat. cristallographiques, 1, 562.
- (CARBONATE DE) Prép. à l'état cristallisé, 1, 82.
- (VANADATE DE), 2, 452.
- CAFÉ. Falsifications, 1, 372. — Analyse des cafés, 1, 501.
- CAFÉIQUE (Acide MÉTHYLÈNHYDRO-). Format. Constitut., 2, 398.
- CALCHE. Product. artific., 1, 81.
- CALCIUM. Rech. microchimique, 2, 232.
- (ACÉTATE DE CU ET DE). Températ. de transform., 1, 190.
- (AZOTATE DE). Exam d'hydratation, 1, 178.
- (CHLORURE DE). Solubil. à zéro, 1, 348. — Action de l'alumine et du kaolin, 2, 51.
- (HYDRATE DE). Forme cristalline, 1, 763.
- (PHOSPHATE DE). Emploi pour la clarification et la conservat. des vins, 2, 100.
- (PHOSPHATE RÉTROGRADÉ DE). Sa valeur agricole, 1, 312.
- (PHOSPHATE TÉTRABASIQUE DE). Prés. dans les scorées Thomas, 1, 404.
- (SILICOSTANNATE DE). Prép. à l'état cristallisé, analyse, 1, 297.
- (SULFATE DE). Solubil. dans les dissolut. des sels ammoniacaux, 2, 346.
- (SULFURE DE). Subst. développant sa phosphorescence, 1, 482, 739.
- (VANADATES DE). Prép., 2, 651.
- CALORIMÉTRIE. Bombe calorimétr. de M. Berthelot et mesure des chal. de combust., 2, 637.
- CAMPHÈNE. Prép. et pouv. rotat. du camphène actif, 1, 488. — Chal. de combust. et de format. du camphène cristallisé inactif, 1, 867. — Action de l'ac. formique, 2, 770, 781.
- (ÉTHYLATE DE). Prép. Propr. Oxydat., 1, 490, 492.
- CAMPHÈNES (HYDRAZO-). Leur product. dans la prép. de la terpine, 1, 458.
- Réduct. par l'hydrogène naissant, 1, 736.
- CAMPHORIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 163.
- CAMPHOROXYME. Dérivés divers, 2, 193.
- CAMPÈRE (CHLORONITRO-). Isomère β , 1, 926.
- (NITRO-). Isomères α et β , 1, 920.
- CAMPHELIQUES (Acide NITRO-). Isomères α et β . Voy. Nitro-camphères α et β .
- CAMPHYLAMINE. Prép., 1, 69. — Dér. salins et benzoylé, action de CS_2 , 1, 70. — Constitut., 2, 194.
- CANTHARÈNE [ou dihydrupe d'orthoxyène]. Prép., 1, 264.
- CANTHARIQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 264. — Constitut. et action de PCl_5 , 1, 265.
- CAPROÏQUE (Acide). Prép. avec l'alcool hexylique. Sels, 2, 269.
- CAPRYLALDOXYME. Prép., 1, 164.
- CAPRYLIDÈNE : carbure acétylénique, son hydrat., 1, 23. — Isomérisation du carbure dérivé de l'aldéhyde caprylique avec le caprylidène du caprylène, 2, 674, 704.
- CAPRYLIQUE (Aldéhyde). Action du perchlorure de phosphore, 1, 3. — Constitut., 1, 33. — Action de l'hydroxylamine, 1, 164, 200.
- CARRAMIDE. Voy. URÉE.
- CARBANILATE DE MÉTHYLE. Dér. dibromé et dinitré, 1, 577.
- CARBAMILIQUE (Acide TRIMÉTHYLÈNEDI-). Chlorure et dérivés divers, 2, 560.
- CARBAMILIQUE (Ether). Dérivés parabromés, paranitrés, paramidés, 1, 197.
- CARBAZIDE (BENZOLPÉNÉYLSEMI-). Prép., 2, 732.
- (DIPHÉNYLBENZOLSULFOSEMI-). Prép. Propr., 2, 732.
- CARBAZOL. Constitut., 2, 449.

— (β -DINAPHTYL-) [ou imido- β -dinaphtyle]. Prép. Propr. Picrate, dér. acétylé, **1**, 345.

CARBINOL (ALLYLDIMÉTHYL-). Dér. divers, **1**, 408.

— (DINAPHTYLPHÉNYL-). Format. Propr. **1**, 541.

— (DIPARAXYL-). Prép., **2**, 739.

— (DIPROPYL-). Prép. Propr. Oxydat., **1**, 571.

— (α -NAPHTYLPHÉNYL-). Prép., **2**, 741.

— (PARACYMYLPHÉNYL-). Prép., **2**, 740.

— (TÉTRABROMODIALYL-). Acétate et son action sur l'acétate d'argent, **2**, 354.

— (TRIÉTHYL-). Prép. Propr. Ether acétique, **1**, 570.

— (TRIMÉTHYL-). Prép. et Propr. de son éther nitreux, **1**, 193.

CARBO-O-CRÉSYLÈNE-DIPARACRÉSYLTÉTRAMINE. Prép. Propr., **1**, 334.

CARBO-O-CRÉSYLÈNE-DIPHÉNYLTÉTRAMINE. Prép. Sels, **1**, 335.

CARBODIIMIDES AROMATIQUES. Prép. Réactions, **1**, 329. — Condensat. avec les orthodiamines, **1**, 333.

CARBODINAPHTYLMIDE. Prép. et réactions des isomères α et β , **1**, 329.

CARBONATES. Procédé de prép. des carbonates cristallisés, **1**, 81.

CARBONE. Son dosage simultané avec l'hydrogène et l'azote par une seule combust., **1**, 463. — Infl. du silicium sur l'état du carbone dans les fontes **1**, 465. — Action des hypochlorites alcalins sur diverses variétés de carbone, **1**, 555. — Dosage du carbone des mat. organ. de l'eau, **2**, 75. — Altérat. du charbon de corne lorsqu'il sert d'électrode positive dans la décomposit. des acides, **2**, 646.

— (OXYDE DE). Dosage pratique dans les mélanges gazeux, **2**, 244.

— (TÉTRACHLORURE DE). Action sur les oxydes, **2**, 174.

CARBONIQUE (Acide). Dosage dans les produits de l'expiration, **1**, 372; **2**, 82. — Quantité de CO^2 contenue dans l'atmosphère, **1**, 763. — Dosage pratique dans les mélanges gazeux, **2**, 244.

CARBONIQUES (Ethers). Dédoublément sous l'infl. de la chal., **1**, 124.

CARBONYLE (CHLORURE DE). Action sur les chlorhydrates d'éthylamine et de méthylamine, **1**, 769. — Action sur le chlorure d'ammonium, **2**, 176. — Action sur l'éthylène- et la triméthylènediphényldiamine, **2**, 560.

CARBONYL-FERROCYANURE DE POTASSIUM. Prép. Constitut., **1**, 356.

CARBOPHÉNYL-O-CRÉSYLMIDE. Prép. Réactions, **1**, 330.

CARBOPHÉNYL-P-CRÉSYLMIDE. Prép. Réactions, **1**, 330.

CARBOSTYRILE. Réduct. par le sodium et l'alcool, **1**, 454.

— (γ -MÉTHYL-). Format., **2**, 443.

CARBOXYLE (Groupe). Son introduction dans les hydrocarbures aromat., **1**, 325.

CAROTINE. Extract., **1**, 803; **2**, 2, 65. — Analyse, dér. iodé, propr., **2**, 66. — Sa prés. dans les feuilles de tous les végétaux, **2**, 67. — Dosage dans les feuilles végétales, **2**, 69.

— (HYDRO-). Extract. Propr. Ethers acétiques et benzoïques, **1**, 803.

CARVACROL. Dérivés azoïques, **1**, 67. — Action du bromure de zinc ammoniacal et du bromure d'ammonium, **2**, 388.

— (PHÉNYLAZO-). Prép., **1**, 66.

— (PHÉNYLDIAZO-). Prép., **1**, 67.

CARVACRYLAMINE. Prép. Propr. Chloroplatinate, dérivés acétylé et benzoylé, **2**, 389.

— (Di-). Prép. Propr., **2**, 389.

CARVACRYLPHOSPHATE DE POTASSIUM. Prép. Oxydat., **2**, 538.

CARVACRYLSULFATE DE POTASSIUM. Prép. Oxydat., **2**, 536, 538.

CARVÉOL. Prép. Propr. Action du cyanate de phényle, **1**, 616.

CARVOL. Combinais. avec la phénylhydrazine, **2**, 192. — Réactions et formule de constitut., **2**, 193.

CARVYLAMINE. Prép. Réactions, **2**, 192.

CATALYTIQUES (Actions) : de l'oxyde cuivreux, **1**, 553.

CELLULOSE. Ebullit. de ses éthers sulfuriques avec l'alcool, **1**, 578. — Chal. de combust. et de format., **1**, 868.

CÉRAMIQUES (Produits). Composit. chimique de quelques antiquités céramiques, **1**, 189.

CÉRUSITE. Product. artific., **1**, 62.

CÉRYLIQUE (Alcool). Prés. dans la cire d'abeilles, **1**, 584.

CÉSIUM (AZOTITES DE Co ET DE), **1**, 113.

CÉTYLE (Iodure DE). Prép. Propr., **1**, 57.

CHALEURS DE COMBUSTION : des hydrocarbures solides, **1**, 863; des sucres, hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères, **1**, 867. — Mesure des chal. de combust. au moyen de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, **2**, 697. — Chal. de combust. du rétène, de la naphthaline, **2**, 698, 700; du glucose, du quinquon, de l'ac. benzoïque, **2**, 699, 701; de l'ac. salicylique, **2**, 700; du phénol, **2**, 701; de l'acide cumnique, de l'hydroquinon, **2**, 701; du pyrogallol, **2**, 702; de la quercite, de l'inosite, de l'ac. quinquique, **2**, 703.

CHALEURS DE DISSOLUTION : de l'érythrite, **1**, 146.

CHALEURS DE FORMATION : du sulfure d'antimoine, **1**, 15; des sélénures, **1**, 386; des phosphates, **1**, 854-863; des hydrocarbures solides, **1**, 863; des sucres, hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères, **1**, 867. — Théorie de Thomsen relative aux chal. de format. des corps organiques, **1**, 941. — Chal. de format. de l'hydrate $\text{BrH} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, **2**, 253; de l'ac. tellurhydrique, **2**, 694.

CHALEUR DE FUSION : de l'hydrate $\text{BrH} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, **2**, 253.

CHALEURS LATENTES : loi des chal. latentes, **1**, 4, 145, 289, 369. — Chal. latentes de dissociation, **1**, 482.

CHALEUR DE NEUTRALISATION : des acides malique et citrique et de leurs dér. pyrogénés, **1**, 158; des acides méconique et mellique, **1**, 161; des acides glycérique et camphorique, **1**, 163; de l'acide paraphénolsulfurique et de ses dér. bromés, **1**, 882.

CHALEUR RAYONNANTE. Absorption par les liquides, **1**, 938.

CHALEURS SPÉCIFIQUES. Applic. de la loi de Dulong et Petit dans la théorie de la dissociat. des mélanges gazeux, **1**, 1. — Chal. spécif. moléculaires des corps gazeux, **2**, 122. — Démonstrat. expériment. de la loi de Dulong et Petit, **2**, 127. — Chal. spécif. moléc. des vapeurs, **2**, 161. — Relat. entre les chal. spécif. des gaz, leur poids moléculaire et le nombre d'atomes contenus dans leurs molécules, **2**, 248. — Chal. spécif. des dissolut. de BrH , **2**, 253.

CHALEUR DE TRANSFORMATION : de l'hydrate $\text{BrH} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, **2**, 253; de la quercite, de l'inosite, **2**, 703; de l'ac. quinique, **2**, 704.

CHANVROLÉIQUE (Acide). Action du brome, **2**, 367. — Action du chlore, du chlorure d'iode, **2**, 515. — Tétrabromure, compos. de l'acide, **2**, 515.

— (Acide DIBROMO-). Tétrabromure, **2**, 515.

CHÉLIDONIQUE (Acide). Constit., **2**, 200.

CHLORACÉTYLE (CHLORURE DE). Action sur l'orthoamidophénol, **2**, 540. — Action sur l'aldéhyde bichlorée, **2**, 715.

CHLORAL. Action des dérivés chlorés du chlorure d'acétyle, **2**, 716. — Action sur le zinc-éthyle, **2**, 785.

CHLORAUATES. Solubilité des chloraurates alcalins, **1**, 115.

CHLORAZOTÉS (Dérivés). Prép. et réactions, **1**, 133. — Dér. de la série aromat. **2**, 548.

CHLORE. Agents facilitant la substitut. ou l'addition du chlore, **1**, 388. — Infl. de la masse sur la chloruration des gaz combustibles, **1**, 387. — Prép. d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, **2**, 128. — Rech. et dosage du Cl_2 , **2**, 331. — Rech. microchimique, **2**, 333.

CHLOROCHROMIQUE (Acide). Action de AzH^3 , **2**, 173.

CHLORURE CHAUX. Constit., **2**, 262. — Action de AzH^3 , **2**, 264.

CHLORURES. Action de HCl sur la solubilité des chlorures, **1**, 316. — Exist. des chlorhydrates de chlorures, **2**, 92. — Action des divers chlorures organ. sur l'oxyde de plomb à haute températ., **2**, 610.

CHOLANIQUE (Acide). Solubil. et propr. optiques, **1**, 165.

— (Acide ISO-). Propr., **1**, 169.

CHOLÉIDANIQUE (Acide). Prép., **1**, 165.

— (Acide PSEUDO-). Prép., **1**, 165.

CHOLESTÉRINE. Action de l'anhydride acétique, de PCl^3 , **1**, 899.

CHOLESTÉRYLE (CHLORURE DE). Prép., **1**, 899. — Dér. dibromé, **1**, 900.

CHOLIQUE (Acide IODO-). Prép. Propr. Réactions, **2**, 461. — Son analogie avec l'iodeur d'amidon bleu, **2**, 463.

CHROMATE MANGANOSO-AMMONIQUE. Prép., **2**, 265.

CHROMATE MANGANOSOPOTASSIQUE. Prép., **2**, 265.

CHROME (PERSULFURE DE). Sa non-existence, **1**, 948.

CROMO-IODATES. Prép. Sels de K , Am , Na , Li , **2**, 653.

CHRYSOÏDINE (ÉTHYL-). Prép. Propr., **1**, 431.

— (MONOÉTHYL-). Propr., **1**, 432.

CIDRE. Sucrage des cidres, **1**, 659.

CINCHÈNE (DÉHYDRO-). Prép. Propr., **1**, 361.

— (DIBROMURE DE). Prép., **1**, 361.

CINCHOL. Forme cristall. et point de fusion de son éther acétique, **1**, 910.

CINCHOMÉRONIQUE (Acide). Action de CH^3I et de l'alcool méthylique, **1**, 627.

CHINCHONINE. Produits d'oxydat., **1**, 731.

— (DÉHYDRO-) Prép. Propr. Chlorure, **1**, 361.

CINCHONIQUE (Acide). Identité avec l'ac. obtenu dans l'oxydat. des Py_3 -phénolquinoléines par l'ac. chromique, **2**, 159, 160. — Prép. des dér. α -alcoylés, **2**, 448.

— (Acide α -ÉTHYL-). Prép. Propr., **2**, 448.

— (Acide HYDROPYRO-). Voy. Acide DIMÉTHYLSUCCINIQUE.

- (Acide α -ISOCUTYL-). Propr., 2, 412.
 — (Acide α -ISOPROPYL-). Prép., 2, 448.
 — (Acide α -OXY-). Prép. Propr. Sels, 4, 358.
 — (Acide α -PÉNYL-). Prép., 2, 449.
 CINNAMATE D'ÉTHYLE. Condensat. avec la sodacéto-acétate d'éthyle, 2, 520.
 CINNAMÈNE. Format., 4, 912.
 CINNAMIQUE (Acide). Dérivés isomériques, 2, 522.
 — (Acide ALLO- α -BROMO-). Réduct., 2, 532.
 — (Acide BROMO-). Isomères α et β , 4, 530. — Réduction de l'ac. α -bromé en ac. cinnamique, 2, 532.
 — (Acide HYDROMÉTAMÉTHYL-). {ou métaméthylphénylpropionique}. Prép. Propr., 2, 531.
 — (Acide ISOPROPYLPHÉNYL-). Prép. Propr., 4, 533.
 — (Acide MÉTAMÉTHYL-). Prép. Propr., (Muller), 2, 530; (Bornemann), 2, 532. — Bromure, 2, 531.
 — (Acide PARANITRO- α -CHLORO-). Format., 2, 480.
 CINNAMIQUE (Aldéhyde). Action sur l'acide malonique, 2, 177. — Action sur le benzile en prés. de AlH^3 , 2, 194. — Action sur le sulfocyanate d'ammonium, 2, 362.
 — (Aldéhyde MÉTAMIDO- α -MÉTHYL-). Prép. Dér. acétylé, 4, 273. — Action de $\text{Sn} + \text{HCl}$, 4, 274.
 — (Aldéhyde MÉTANITRO- α -MÉTHYL-). Réduct., 4, 273.
 CINNAMYLHYDRAZONE (ORTHOMITRO-). Propr., 4, 336.
 CINNAMYLNÉTHYLACÉTOXIME. Prép., 4, 271.
 CINNAMYLTHIÉNYLCARBONYLE. Prép. Dér. dibromé, 4, 729.
 CINNAMAZENYLE. Format. Réactions, 2, 494.
 CIRE D'ABEILLES. Principes non acides qu'elle renferme, 4, 583.
 CITRACONATE D'ÉTHYLE. Condensation avec le sodacétoacétate d'éthyle, 2, 521.
 CITRACONAMIDE. Dérivés bromés, 4, 59.
 CITRACONIQUE (Acide). Châl. de neutralisat., 4, 159.
 CITRATE D'ÉTHYLE. Action de AlH^3 sur l'acétate de cet éther, 2, 205.
 CITRAZINAMME. Prép. Propr. Constitution, 2, 205.
 CITRAZINIQUE (Acide). Prép. Propr., 2, 205.
 CUMÈNE. Action de l'ac. acétique cristallisable, 2, 769, 777.
 CITRIQUE (Acide). Châl. de neutralisation, 4, 140. — Action sur les monamines, 4, 774. — Transform. en dér. pyridiques, 2, 204.
 COBALT. Poids atomique, 4, 185.
 — (CHLORURE DE). Étude de ses changements de couleur, 4, 372.
 — (VANADATE DE). Propr., 2, 651.
 CORALTIQUE (MANGANIFLUORE CHLOROPURPURE-). Prép., 2, 350.
 — (OXALATE POTASSICO-). Prép., 4, 361.
 CORALTIQUE (Sels). Nouv. classes de sels (Kohrmann), 4, 356.
 — Sels (LUTÉO-). Prép. Propr. (Joergensen), 2, 505-509.
 — (PERMANGANATES LUTÉO-). Prép. Propr. Analyse (Klobb), 2, 241-243.
 COCAÏNE. Méthode pour reconnaître sa pureté, 2, 450.
 COCCÉRINE de la cochenille vivante, 2, 208, 268.
 COCCÉRIQUE (Acide). Prép. Oxyd., 2, 359.
 COCCÉRYLIQUE (Alcool). Prép., 2, 358. — Oxydat. par l'ac. chromique, 2, 359.
 COCCÉRYLIQUE (BENZOATE). Prép., 2, 358.
 — (DIACÉTATE). Prép., 2, 358.
 COCCINE (ROSE) Prép. Propr., 2, 563.
 COCCUSIQUE (Acide Nitro-). Format., 2, 563.
 COCHENILLE. Graines qu'elle renferme, 4, 60. — Coccérines de la cochenille vivante, 2, 208.
 CODÈNE. Produits de dédoublement, 4, 303. — Réaction colorée avec l'ac. niobique, 4, 469; avec les ac. molybdique et arsénique, 4, 461.
 COLCHICINE. Prép. Propr. Sels, 4, 834.
 COLCHICINE. Prép. Propr. Réactions. chlorurate, 4, 829-834.
 COLLIDINE. Oxydation par MnO_4K , 4, 827. — Origine putréfactive et propr., 2, 11. — Synth., 2, 204. — Dibromure, 2, 440. — Prép. de la collidine, 2, 448. — Constitut. de la collidine de l'aldéhyde, 2, 762.
 — (DIBROMO-). Prép. Propr., 2, 440. — Sels, oxydat., 2, 441.
 — (HYDRO-). Origine putréfactive et propr., 2, 11.
 COLLIDINEDICARBONIQUE (Acide). Action du brome, 2, 440.
 COLORANTES (Matières). Eucharodines, 4, 276, 278. — Rouge de Magdala, 4, 265. — Mat. color. dér. du furfural, 4, 254. — Synth. de mat. color. azoïques mixtes au moyen de diamines arom., 4, 473. — Colorant azoïques dér. de la benzidine, 4, 522. — Ind. de divers radicaux sur la venue des matières color., 4, 532. — Rouge de quinoléine, 4, 434. — Mat. color. rouges dér. du para-midothymol, 4, 712. — Fuschine, 2, 38. — Rose-indole, 2, 202. — Tartrazine, 2, 311. — Mat. color. dér. du métadiamidodiphényle, 2,

552. — Reshydrasine. 2, 565. — Mat. col. du lac-dye, 2, 554. — Opiasina, 2, 604.
- CONESSINE. Prép. Chlorhydrate, nitrate, picrate, 1, 363.
- CONICINE. Identité de la base synthétique avec la base naturelle, 1, 352. — Isomères dextrogyre et lévogyre, 1, 354.
- CONYRINES. Propr. et sels de platine des deux conyrynes, 1, 353.
- CORINDON. Mode de reproduction, 2, 131.
- CORRESPONDANCE RUSSE, 1, 165-171.
- COUMARILAMIDE (MÉTHYL-). Prép., 1, 726.
- COUMARILIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 714.
- (Acide DIMÉTHYLDI-). Prép. Propr., 2, 748.
- (Acide β -ETHYLMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 905.
- Acide MÉTA- α -DIOXYMÉTHYL-). Prép. Propr. Ether éthylique, 1, 725.
- (Acide MÉTAOXYMÉTHYL-). Propr. Ether éthylique, 1, 725.
- (Acide PARAÉTHOXY-). Propr., 1, 717.
- (Acide PARAÉTHOXYHYDRO-). Propr., 1, 717.
- (Acide PARAMÉTHOXY-). Prép. Propr., 1, 717.
- (Acide PARAMÉTHOXYHYDRO-). Prép. Propr., 1, 717.
- (Acide PARANITROMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, éther éthylique, 2, 432.
- (Acide TRIMÉTHYLTRI-). Prép., 2, 748.
- COUMARILIQUE (Ether MÉTHYL-). Action de P^2S^2 , 1, 726.
- (Ether MÉTHYLTETRA-). Prép. Propr., 1, 726.
- COUMARINE (DIMÉTHYL-). Dériv. monobromé, 1, 714.
- (DIMÉTHYLDI-). Prép. Propr. Constitut., 2, 748.
- (TETRA-). — Prép. Propr., 1, 269.
- Action de l'hydroxylamine, de la phenylhydrazine, 1, 270; de l'azidine, 1, 271.
- (TRIMÉTHYLTETRA-). Prép., 2, 748.
- COUMARIQUE (Acide ISOPROPYLPHENYLPARAMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 597.
- COUMARONE (MÉTAOXYMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 727.
- (β -MÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 906.
- (PARAMÉTHOXY-). Prép. Propr., 1, 717.
- COUMARONECARBONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Identité avec l'ac. diméthylcoumarilique, 1, 714.
- COUMAROXIME. Prép. Propr. Dér. Alkylique, 1, 270.
- (DIHYDRO-). Prép., 1, 522.
- CRÉATINE (AMMI-). Séparat. Prop., 2, 19.
- CRÉATINES. Format., 1, 404.
- CRÉATININE (CASSIO-). Prop. Réact., 2, 18.
- XANTHO-). Propr. Réactions, 2, 17.
- CRÉATININES. Format., 1, 401.
- CRÉOSOLCARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. Sels, éthers, 1, 325.
- m-CRÉSOL. Prop. du dér. trinitré, 1, 138.
- CRÉSOL. Transformat. en ditolylamines, 1, 965.
- CRÉSORCINE. Identité avec l'isorcine, 1, 132.
- CRÉSYLAMIDINE (MÉTHÉNYLDIMÉTA-). Prépar. Propr. Sels, 2, 745. — Dér. dibromé, 2, 745.
- CRÉSYLAMINES. Prép. des trois isomères à l'aide des crésols correspondants, 1, 966.
- CRÉSYLÈNEDIAMINE (ETHOXYMÉTHÉNYL-). Prép. Action de HCl, 1, 328.
- (MÉTAPARA-). Action du chlorure de benzoyle, 1, 354.
- (OXYMÉTHÉNYL-). Prép., Propr., 1, 323.
- m-CRÉSYLÈNEDIAMINE. Action sur l'éther diacéto-succinique, 1, 813.
- (ETHYL-). Propr., 1, 432.
- o-CRÉSYLÈNEDIAMINE. Action sur les acides croconique et leuconique, 1, 206. — Action de l'éther imidocarbonique, 1, 328; de l'éther acéto-acétique, 1, 434. — Action de la pyrocatechine, 1, 444. Combin. avec le glucose, 2, 143.
- (ACÉTYL-). Prép. Propr., 1, 262.
- p-CRÉSYLMÉTHYLCARBONYLE. Prép. Dérivés divers, 1, 251.
- CRÉSYLPHÉNYLCARBONYLES. Isomères ortho et para, 2, 737.
- CRÉSYLPHOSPHATE DE POTASSIUM (MONORTHIO-). Prép. Oxydat., 2, 537.
- p-CRÉSYLSULFONATE DE PHÉNYLE. Prép. Propr., 1, 534.
- CRYSTALLISATION. Format. des cristaux mixtes, 1, 109.
- CASCIOLE. Product. artific., 1, 633, 638.
- CASCOCARBAQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 365.
- CROCONIQUE (Acide). Prép. Sels, 1, 207. — Action des amines, réact., 1, 208. — Constant. Action de l'hydroxylamine, 1, 269; de la phénylhydrazine et de l'orthocrésylènediamine, 1, 265. Format. au moyen de l'insite, 1, 259.
- (Acide HYDRO-). Format., 1, 208.
- (Acide TETRA-). Prép., 1, 208.
- CROTONATE D'ÉTHYLE (β -PHÉNYLAMMO- α -). Prép., 2, 221, 443. — Action de la chaleur, 2, 321, 443.
- CROTONIQUE (Acide α -CHLORO-ISO-). Prép., 2, 175. — Propr. Sol de K. 514.

- (Acide ETHYLÈNEDI- β -AMIDO- α -). Prép. Propr., **1**, 807. — Ether éthylique., **1**, 806.
- (Acide β -SULFOPHÉNYL-). Prép. Propr., **1**, 522.
- CROTONIQUES (Acides). Dér. chlorés, **2**, 513.
- CROTONYLÈNE (BROMURE DE). Action de l'eau, **1**, 290.
- CUIVRE. Séparat. du cadmium, **1**, 119. — Action de SO^4H^2 à froid en l'absence de l'air, **1**, 739. — Nouv. réactif des sels de cuivre, **1**, 754.
- (ACÉTATE DE CALCIUM ET DE). Températ. de transform., **1**, 106.
- (AZOTATE DE). Action de quelques métalloïdes, **1**, 949.
- (SULFATE DE). Dissociat. du sel hydraté, **1**, 179, 377.
- (VANADATE DE). Prép., **2**, 651.
- CUIVREUX (OXYDE). Action catalytique, **1**, 553.
- (SULFURE). Format. dans l'action de SO^4H^2 sur le cuivre à froid, **1**, 914.
- CUIVRIQUE (SULFURE). Sa format. dans l'action de SO^4H^2 sur le cuivre à froid en l'absence de l'air, **1**, 739. — Sulfure de cuivre colloïdal ou soluble dans l'eau, **2**, 165. — Pouvoir coagulant des dissolut. salines pour la solut. colloïdale du sulfure de cuivre, **2**, 169.
- CUIVRIQUES (CHLORURES DOUBLES ALCALINO-). Etude cristallographique, **2**, 134.
- (IODURES DOUBLES AMMONIACO-). Prép. Composit., **2**, 653.
- CUMÈNE (ORTHOBROMO-). Prép. Propr., **2**, 308.
- CUMÈNESULFONIQUE (Acide). Prép. Oxydat. de l'acide ortho, **1**, 420.
- (Acide DIAZONITROPSUEDO-). Prép., **2**, 735.
- CUMÉNIQUES (Dérivés). Conversion en dér. cyméniques et réciproquement, **1**, 415.
- CUMIDINE (PSEUDO-). Troisième isomère dér. du pseudocumène, **2**, 290.
- CUMIDINESULFONIQUE (Acide Nitro-pseudo). Prép., **2**, 289, 734. — Constitut., **2**, 290.
- CUMIDIQUES (Acides). Prép. Propr. des isomères α et β , **1**, 326.
- CUMINIQUE (Acide). Synthèse, **2**, 177. — Chal. de combustion, **2**, 701.
- (Acide ORTHO-). Prép. sels, oxydat., **1**, 421.
- CUMINIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec l'éthylaniline, **2**, 188, 729.
- CUMYLÈNEDIAMINE (MÉTAPSEUDO). Prép., **2**, 290.
- CYAMIDINE (ETHYLAMIDO-ACÉTO-). Prép. Propr., **1**, 401.
- CYANACÉTAMIDE (ETHYL-). **2**, 656.
- CYANACÉTIQUE (Acide). dérivés divers, **2**, 656.
- CYANACÉTIQUE (Ether ALLYL-). **2**, 656.
- (Ether ETHYL-), **2**, 656.
- (Ether MÉTHYL-), **2**, 656.
- CYANIQUE (Acide). Combinais. avec l'éther ordinaire, **2**, 512.
- CYANOGENE (BROMURE DE). Points de fusion et d'ébullit., **2**, 270. — Produit d'addition avec le cyanurate d'éthyle normal, **2**, 271.
- α -CYANOPROPIONATE D'ÉTHYLE (α -OXY-). Prép., **1**, 401. — Action des amines et de la phénylhydrazine, **1**, 402.
- CYANURATE D'ÉTHYLE NORMAL. Produit d'addition avec le bromure de cyanogène, **2**, 270.
- CYANURATES trisubstitués aromatiques. Prép. Propr., **2**, 661.
- CYANURIQUE (Acide). Action du sel d'argent sur le chlorure de benzoyle, **2**, 175. — Sa format. dans l'oxydat. de la matière azulmique par l'eau oxygénée, **2**, 239.
- CYANURIQUE (CHLORURE). Action sur l'acétate de sodium et sur la benzamide, **2**, 175; sur les phénols des séries supérieures, **2**, 660.
- (CHLORURE DIPHÉNYL-). Prép. Propr., **2**, 352.
- (CHLORURE α -NAPHYLAMIDO-) primaire et secondaire. Prép. Propr., **2**, 175.
- CYAPHÉNINE- Synthèse, **2**, 351.
- CYMÈNE. Prés. dans les produits de la distill. de la résine, **1**, 321.
- (β -BROMISO-). Prép. Propr., **1**, 602.
- (DIBROMO-). Prép., **1**, 602.
- (α -Nitro-). Constitut. du prétendu α -nitrocymène de Fittica, **1**, 251.
- (β -Nitro-). V véritable nature de ce corps, **2**, 376.
- CYMÈNESULFONIQUE (Acide α -BROMISO-). Prép. sels, amide, **1**, 601.
- (Acide β -BROMOMÉTA-ISO-). Prép. sels, **1**, 601.
- CYMÈNESULFONIQUES (Acides α -et β -BROMO-). Prép. Propr. sels et constitut. des deux isomères, **1**, 606.
- CYMÉNIQUES (Dérivés). Conversion en dér. cuméniques et réciproquement, **1**, 415.
- p*-CYMYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Reactions, **2**, 740.

D

- DAMBONITE [ou diméthylinosite], **2**, 81, 162.
- DAMBOSE. Prép. Identité avec l'inosite, **2**, 81, 162.

DÉCYLE (Iodure de). Prép. Propr., 1, 57.

DÉHYDRACÉTIQUE (Acide). Constitut., 2, 200.

DENSITÉS. Dens. du bioxyde d'azote à -100° , 2, 490.

DENSITÉS DE VAPEUR : du zinc, 1, 390; de l'iode de potassium, 1, 938. — Appareil servant à déterminer les densités de vapeur (*Rott et Macnair*). 2, 125; (*Schall*), 2, 251. — Déterminat. sous pression réduite de la dens. de vap. des subst. à point d'ébullit. élevé, 2, 487. — Dens. de vap. du Ph, de As, de Sb au rouge blanc, 2, 490. — Dens. de vap. du tétrachlorure de tellure, 2, 491.

DÉSOXYBENZŒNE. Action de la potasse alcoolique, 2, 527.

DEXTRINE. Sa fermentat. alcoolique, 1, 649. — Chal. de combust. et de format., 1, 869.

DEXTROSE. Corps résultant de l'interconversion de la lichénine, 1, 775.

DIACÉTONAMINE. Dérivés divers, 1, 286.

DIACÉTONES. Méthode générale de prépar., 2, 614. — Transform. en dérivés de la quinaléine, 2, 813.

DIALLYLACÉTIQUE (Acide Méthoxy-). Prép. Propr. Sels, 2, 366.

DIALLYLE. Hydratation par SO^4H^2 , 2, 243.

DIAMIDE. Voy. HYDRAZINE.

DIAMINES AROMATIQUES. Méthodes génér. pour déterminer leur constitut., 1, 261. — Synth. de mat. color. azoïques mixtes au moyen de diamines aromat., 1, 473. — Caractères des diamines secondaires renfermant un groupement éthyénique, 2, 799.

DIAZO-AMIDÉS (Composés). Réactions, 1, 607; 2, 554.

DIAZOAMIDOBENZÈNE. Prép., 1, 514. — Action sur la résorcine, 2, 554.

DIAZOBENZINE (Chlorure de). Action sur l'az-diméthylpyrrol, 1, 643. — Décomposit. par HCl, 2, 183. — Action sur la phényl- β -naphtylamine, 2, 563.

— (Chlorure de Métanitro-). Action sur la paraniiraniline, 2, 183.

DIAZOBENZOLIMIDE. Prép. Action des acides concentrés, 1, 973.

DIAZOÏQUES (Composés). Action des chlorures diazoïques sur les sels cuivreux (réaction de Sandmeyer). 1, 260. — Réactions de quelques composés diazoïques, 1, 606. — Conversion de la gélatine en un composé diazoïque de la série grasse, 1, 652. — Divers dér. diazoïques, 1, 973. — Constitut. des dér. diazoïques, 2, 182. — Identité des combinaisons amidées diazoïques mixtes, 2, 184. — Conversion des combinai-

diazoïques en dér. triazoïques, 2, 411.

DIBENZOYLORTHOCARBONIQUE. (Acide Éthylène-). Prép. Action de l'aniline, 2, 406; de l'hydroxylamine, 2, 407.

DIBENZYLE. Chal. de combust. et de format., 1, 866. — Prép. Propr., 1, 919.

DICÉTYLE. Prép., 1, 57.

DICRÉSYLES. Format., 1, 919.

DIDÉCYLE. Prép. Propr., 1, 57.

DIÉRUCINE. Extract. Propr., 2, 140.

DIÉTHYLCARBONYLE. Action de C^2H^4 et du zinc, 1, 570. — Format., 1, 585.

DIÉTHYLÉNIQUE (Disulfure). Divers produits d'addition, 1, 571. — Prép., 1, 818.

— (Tétrasulfure). Prép. Propr., 2, 151.

DIÉTHYLIDÉNIQUE (Tétrasulfure). Prép., 2, 151.

DIHEPTYLE. Propr., 1, 57.

DIISOPROPYLACÉTOXIME. Prép. Propr. Action du chlorure d'acétyle, 2, 374.

DIMÉTHYLACÉTINE. Prép. Propr. Sels, 2, 279.

DIMÉTHYLÉNEDISULFONE (Tétraméthyl-). Prép. Propr., 2, 150.

DIMORPHISME : du borotungstate de cadmium, 1, 562.

DINAPHTYLE (Diamido-). Prép. Chlorhydrats, 1, 723.

— (Dinitro-). Prép., 1, 723.

— (Mononitro-). Prép. Propr., 1, 723.

— (Oxyde de Benzylidène-) Prép., 1, 721.

β DINAPHTYLE (Imido-). Voy. CARBAZOL (β -DINAPHTYL-).

— (Oxyde d'Éthylidène-). Prép. Propr., 1, 721.

DINONYLE. Prép., 1, 57.

DIOCTYLE. Prép. Propr., 1, 57.

DIOSCAMPHRE. Format., 1, 69.

DIOSMALÉOPTÈNE. Prép. Compos., 1, 68.

DIOTÉAROPTÈNE. Extract. Compos., 1, 69.

DIPARACRÉSYLCARBONYLE. Prép., 2, 737.

DIPARAXYLYLCARBONYLE. Prép. Propr., 2, 739.

DIPHÉNIQUE (Acide). Dérivés mono- et dibromés, 1, 438. — Condensat. par l'action de SO^4H^2 , 2, 71.

DIPHÉNYLACÉTOXIME. Action de PCl^3 , de SO^4H^2 , 2, 357.

DIPHÉNYLCARBONIQUE (Acide Ortho-). Action de SO^4H^2 à 100° , 2, 72.

DIPHÉNYLDIÉTHYLÈNE. Prép. Propr., 1, 62.

DIPHÉNYLDIPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Propr., 1, 687.

DIPHÉNYLE. Action du chlorure de méthylène, 1, 686, de COCl^2 , 1, 687;

- (Acide ETHYLÈNE- β -AMIDO- α -). Prép. Propr., 1, 807. — Ether éthylique., 1, 806.
- (Acide β -SULFOPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 522.
- CROTONIQUES (Acides). Dér. chlorés, 2, 513.
- CROTONYLÈNE (BROMURE DE). Action de l'eau, 1, 290.
- CUIVRE. Séparat. du cadmium, 1, 119. — Action de SO^4H^2 à froid en l'absence de l'air, 1, 739. — Nouv. réactif des sels de cuivre, 1, 754.
- (ACÉTATE DE CALCIUM ET DE). Températ. de transform., 1, 106.
- (AZOTATE DE). Action de quelques métalloïdes, 1, 949.
- (SULFATE DE). Dissociat. du sel hydraté, 1, 179, 377.
- (VANADATE DE). Prép., 2, 651.
- CUIVREUX (OXYDE). Action catalytique, 1, 553.
- (SULFURE). Format. dans l'action de SO^4H^2 sur le cuivre à froid, 1, 914.
- CUIVRIQUE (SULFURE). Sa format. dans l'action de SO^4H^2 sur le cuivre à froid en l'absence de l'air, 1, 739. — Sulfure de cuivre colloïdal ou soluble dans l'eau, 2, 165. — Pouvoir coagulant des dissolut. salines pour la solut. colloïdale du sulfure de cuivre, 2, 169.
- CUIVRIQUES (CHLORURES DOUBLES ALCALINO-). Etude cristallographique, 2, 134.
- (IODURES DOUBLES AMMONIACO-). Prép. Composit., 2, 653.
- CUMÈNE (ORTHOBROMO-). Prép. Propr., 2, 308.
- CUMÈNESULFONIQUE (Acide). Prép. Oxydat. de l'acide ortho, 1, 420.
- (Acide DIAZONITROPSUEDO-). Prép., 2, 735.
- CUMÉNIQUES (Dérivés). Conversion en dér. cyméniques et réciproquement, 1, 415.
- CUMIDINE (PSEUDO-). Troisième isomère dér. du pseudocumène, 2, 290.
- CUMIDINESULFONIQUE (Acide NITROPSUEDO). Prép., 2, 289, 734. — Constitut., 2, 290.
- CUMIDIQUES (Acides). Prép. Propr. des isomères α et β , 1, 326.
- CUMINIQUE (Acide). Synthèse, 2, 177. — Chal. de combustion, 2, 701.
- (Acide ORTHO-). Prép. sels, oxydat., 1, 421.
- CUMINIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec l'éthylénaniline, 2, 188, 729.
- CUMYLÈNEDIAMINE (MÉTAPSEUDO). Prép., 2, 290.
- CYAMIDINE (ETHYLAMIDO-ACÉTO-). Prép. Propr., 1, 401.
- CYANACÉTAMIDE (ETHYL-). 2, 656.
- CYANACÉTIQUE (Acide). dérivés divers, 2, 656.
- CYANACÉTIQUE (Ether ALLYL-), 2, 656.
- (Ether ETHYL-), 2, 676.
- (Ether MÉTHYL-), 2, 653.
- CYANIQUE (Acide). Combinais. avec l'éther ordinaire, 2, 512.
- CYANOGENE (BROMURE DE). Points de fusion et d'ébullit., 2, 270. — Produit d'addition avec le cyanurate d'éthyle normal, 2, 271.
- α -CYANOPROPIONATE D'ÉTHYLE (α -OXY-). Prép., 1, 401. — Action des amines et de la phénylhydrazine, 1, 402.
- CYANURATE D'ÉTHYLE NORMAL. Produit d'addition avec le bromure de cyanogène, 2, 270.
- CYANURATES trisubstitués aromatiques. Prép. Propr., 2, 661.
- CYANURIQUE (Acide). Action du sel d'argent sur le chlorure de benzoyle, 2, 175. — Sa format. dans l'oxydat. de la matière azulmique par l'eau oxygénée, 2, 239.
- CYANURIQUE (CHLORURE). Action sur l'acétate de sodium et sur la benzamide, 2, 175; sur les phénols des séries supérieures, 2, 660.
- (CHLORURE DIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 352.
- (CHLORURE α -NAPHYLAMIDO-) primaire et secondaire. Prép. Propr., 2, 175.
- CYAPHÉNINE- Synthèse, 2, 351.
- CYMÈNE. Prés. dans les produits de la distill. de la résine, 1, 321.
- (β -BROMISO-). Prép. Propr., 1, 602.
- (DIBROMO-). Prép., 1, 602.
- (α -NITRO-). Constitut. du prétendu α -nitrocymène de Fittica, 1, 251.
- (β -NITRO-). Véritable nature de ce corps, 2, 378.
- CYMÈNESULFONIQUE (Acide α -BROMISO-). Prép. sels, amide, 1, 601.
- (Acide β -BROMOMÉTA-ISO-). Prép. sels, 1, 601.
- CYMÈNESULFONIQUES (Acides α -et β -BROMO-). Prép. Propr. sels et constitut. des deux isomères, 1, 606.
- CYMÉNIQUES (Dérivés). Conversion en dér. cuméniques et réciproquement, 1, 415.
- p-CYMYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Reactions, 2, 740.

DAMBONITE [ou diméthylinosite], 2, 81, 162.

DAMBOSE. Prép. Identité avec l'inosite, 2, 81, 162.

- DÉCYLE (Iodure de). Prép. Propr., 1, 57.
- DÉHYDRACÉTIQUE (Acide). Constitut., 2, 200.
- DENSITÉS. Dens. du bioxyde d'azote à -100° , 2, 490.
- DENSITÉS DE VAPEUR : du zinc, 1, 390; de l'iodure de potassium, 1, 938. — Appareil servant à déterminer les densités de vapeur (*Rott et Macnair*). 2, 125; (*Schall*), 2, 251. — Déterminat. sous pression réduite de la dens. de vap. des subst. à point d'ébullit. élevé, 2, 487. — Dens. de vap. du Ph, de As, de Sb au rouge blanc, 2, 490. — Dens. de vap. du tétrachlorure de tellure, 2, 491.
- DÉSOXYBENZOÏNE. Action de la potasse alcoolique, 2, 527.
- DEXTRINE. Sa fermentat. alcoolique, 1, 649. — Chal. de combust. et de format., 1, 869.
- DEXTROSE. Corps résultant de l'intervention de la lichénine, 1, 775.
- DIACÉTONAMINE. Dérivés divers, 1, 286.
- DIACÉTONES. Méthode générale de prépar., 2, 614. — Transform. en dérivés de la quinoléine, 2, 813.
- DIALLYLACÉTIQUE (Acide MÉTHOXY-). Prép. Propr. Sels, 2, 366.
- DIALLYLE. Hydratation par SO^4H^2 , 2, 243.
- DIAMIDE. Voy. HYDRAZINE.
- DIAMINES AROMATIQUES. Méthodes génér. pour déterminer leur constitut., 1, 261. — Synth. de mat. color. azoïques mixtes au moyen de diamines aromat., 1, 473. — Caractères des diamines secondaires renfermant un groupement éthyénique, 2, 709.
- DIAZO-AMIDÉS (Composés). Réactions, 1, 607; 2, 554.
- DIAZOAMIDOBENZÈNE. Prép., 1, 514. — Action sur la résorcine, 2, 554.
- DIAZOBENZÈNE (CHLORURE DE). Action sur l'az-diméthylpyrrol, 1, 643. — Décomposit. par HCl, 2, 183. — Action sur la phényl- β -naphtylamine, 2, 565.
- (CHLORURE DE MÉTANITRO-). Action sur la paranitraniline, 2, 183.
- DIAZOBENZOLIMIDE. Prép. Action des acides concentrés, 1, 973.
- DIAZOÏQUES (Composés). Action des chlorures diazoïques sur les sels cuivreux (réaction de Sandmeyer), 1, 260. — Réactions de quelques composés diazoïques, 1, 606. — Conversion de la gélatine en un composé diazoïque de la série grasse, 1, 652. — Divers dér. diazoïques, 1, 973. — Constitut. des dér. diazoïques, 2, 182. — Identité des combinaisons amidées diazoïques mixtes, 2, 184. — Conversion des combinaisons diazoïques en dér. triazoïques, 2, 411.
- DIBENZOYLORTHOCARBONIQUE. (Acide ETHYLÈNE). Prép. Action de l'aniline, 2, 406; de l'hydroxylamine, 2, 407.
- DIBENZYLE. Chal. de combust. et de format., 1, 836. — Prép. Propr., 1, 919.
- DICÉTYLE. Prép., 1, 57.
- DICRÉSYLES. Format., 1, 919.
- DIDÉCYLE. Prép. Propr., 1, 57.
- DIÉRUCINE. Extract. Propr., 2, 140.
- DIÉTHYLCARBONYLE. Action de C^2H^4 et du zinc, 1, 570. — Format., 1, 585.
- DIÉTHYLÉNIQUE (DISULFURE). Divers produits d'addition, 1, 571. — Prép., 1, 818.
- (TÉTRASULFURE). Prép. Propr., 2, 151.
- DIÉTHYLIDÉNIQUE (TÉTRASULFURE). Prép., 2, 151.
- DIHEPTYLE. Propr., 1, 57.
- DIISOPROPYLACÉTOXIME. Prép. Propr. Action du chlorure d'acétyle, 2, 374.
- DIMÉTHYLACÉTINE. Prép. Propr. Sels, 2, 279.
- DIMÉTHYLÈNEDISULFONE (TÉTRAMÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 150.
- DIMORPHISME : du borotungstate de cadmium, 1, 562.
- DINAPHTYLE (DIAMIDO-). Prép. Chlorhydrate, 1, 723.
- (DINITRO-). Prép., 1, 723.
- (MONONITRO-). Prép. Propr., 1, 723.
- (OXYDE DE BENZYLIDÈNE-) Prép., 1, 721.
- β DINAPHTYLE (IMIDO-). Voy. CARBAZOL (β -DINAPHTYL-).
- (OXYDE D'ETHYLIDÈNE-). Prép. Propr., 1, 721.
- DINONYLE. Prép., 1, 57.
- DIOCTYLE. Prép. Propr., 1, 57.
- DIOSCAMPHRE. Format., 1, 69.
- DIOSMALÉOPTÈNE. Prép. Composit., 1, 68.
- DIOTÉAROPTÈNE. Extract. Composit., 1, 69.
- DIPARACRÉSYLCARBONYLE. Prép., 2, 737.
- DIPARAXYLYLCARBONYLE. Prép. Propr., 2, 739.
- DIPHÉNIQUE (Acide). Dérivés mono- et dibromés, 1, 438. — Condensat. par l'action de SO^4H^2 , 2, 71.
- DIPHÉNYLACÉTOXIME. Action de PCl^3 , de SO^4H^2 , 2, 357.
- DIPHÉNYLCARBONIQUE (Acide ORTHO-). Action de SO^4H^2 à 100° , 2, 72.
- DIPHÉNYLDIÉTHYLÈNE. Prép. Propr., 1, 62.
- DIPHÉNYLDIPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Propr., 1, 687.
- DIPHÉNYLE. Action du chlorure de méthylène, 1, 686, de COCl^2 , 1, 687;

du chlorure d'acétyl, 1, 688. — Dér. méthylés et éthyliés, 1, 689. — Action de divers chlorures capés en prés. de AlCl_3 , 2, 738. — Chât. de combust. et de format., 2, 835.

— (CHLORODIAMIDO-). Prép., 1, 383.

— (DIÉTHYL-). Prép., 1, 689.

— (FLUO-). Prép., 1, 619.

— (MÉTADIAMIDO-). Prép. Propr. Mat. color. orangée qui se dérive, 2, 552.

— (MÉTADIMITO-). Prép. Propr., 2, 552.

— (MONOÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 689.

— (OXYSULFURE NA). Nitration, 2, 965.

— (TÉTRAMIDO-). Prép. Propr. Réactions, 2, 554.

DOPHÉNYLACÉTONACÉTIQUE (Acide). Prép. Propr., 2, 71.

DIPHÉNYLHYDRATE NALIQUE, 1, 615.

— MUCIQUE, 1, 615. — Prép. Propr., 2, 721.

— SACCHARIQUE. Prép. Propr., 2, 721.

— TARTRIQUE, 1, 615.

DIPHÉNYLÉTHYLCAHÉNTYLE. Prép. Propr., 1, 688.

DIPHÉNYLÉTHYLE. Prép., 2, 528.

— (NITRO-). Prép., 1, 528.

— (OXY-). Prép., 2, 528.

— (TÉTRACHLORO-). Prép. Propr., 1, 528.

DIPHÉNYLIMIDE. Divers modes de prépar., 1, 529.

DIPIPÉRIDYLE. Prép. Sels, dérivés divers, 1, 365.

DIPHÉNYLACÉTONOLINE. Prép. Propr. Action du chlorure d'acétyl, 2, 374.

DIPHÉRIDYLE. Propr. Constitut., 1, 74.

β -DIQUINOLÉNE. Iodéthylate, tétrabromure, 1, 358. — Oxydation, 1, 359.

DIQUINOLÉNE DISULFONIQUE (Acide). Prép. Sels, 1, 358.

DIQUINOLÉNE (α -OXY-PYR-B). Prép., 2, 599.

— (PYR-B). Prép. Propr. Constitut. Sels, dérivé monosulfonique, 2, 598.

— (PYR-PYR). Prép., 2, 595.

DIQUINOLYLE (PY-Bz). Prép. Propr., 2, 159.

— (PY-Bz). Prép., 2, 160.

DISAZOBENZOL- β -NAPHTALINE (PYRROL-). Prép. Propr., 1, 642.

DISAZOBENZOL (MÉTHYL-PYRROL-). Prép. Propr., 1, 641.

— (PYRROL-). Prép. Propr., 1, 641.

DISAZODI- α -NAPHTALINE (PYRROL-). Prép., 1, 612.

DISAZODI- β -NAPHTALINE (PYRROL-). Prép., 1, 642.

DISAZODIPARATOLÉNE (ÉTHYL-PYRROL-). Prép. Propr., 1, 642, 643.

— (PYRROL-). Prép., 1, 642.

DISPERSION. Critique expérimentale des diverses formules de dispersion, 1, 173.

Dissoctation. Tension de dissociat. des hydrates de chlore et du carbonate de calcium, 1, 4. — Vitesse de dissociat. de l'acétate d'acide de sodium, 2, 31. — Dissociat. du sulfate de cuivre hydraté, 2, 179, 377. — Chât. latentes de dissociat., 1, 402. — Dissociat. du phosphate de sodium, 2, 552; de l'ac. oxalique hydraté, 2, 172; du bromhydrate tétra-ammonique, 2, 254.

DISTILLATION. Procédés pour éviter les embareassements, 2, 659. — Appareil pour les distillat. fractionnées sous pression réduite, 2, 493. — Appareil pour distillat. fractionnées (Clusson et Morin), 2, 783, 804.

DISULFOSES. Classification, et prépar., 1, 523, 524; 2, 149. — Action de KOH , 2, 198.

DISULFURES ALCOOLIQUE. Action de K_2S , 1, 340. — Synth. de disulfures alcooliques mixtes, 1, 312; leur réaction avec la potasse, 2, 149.

DRAINAGE. Recherches de M. Barthelot, 2, 678.

DUBESINS. Composition. Chloranilate, 2, 604.

DULCITE. Chât. de combust. et de format., 1, 838.

DUROL. Voy. BENNING (TÉTRAÉTHYL-).

E

EAU DE CRYSTALLISATION: des sels, 1, 2, 494, 494, 659; de divers sels hydratés, 1, 178; du sulfate de cuivre hydraté, 2, 179, 377; du phosphate disodique, 1, 552.

EAU OXYGÉNÉE. Réaction de Griess sur l'ac. azoteux en prés. de l'eau oxygénée, 1, 338. — Action sur l'hydrate bismuthique, 1, 561. — Réaction colorée avec les composés du bismuth en prés. d'un alcali, 1, 562. — Action sur la mat. animale fournie par l'électrolyse du charbon de cornue en solut. ammoniacale, 2, 239. — Action sur l'albumine, 2, 454.

Eaux. Analyse des eaux minérales d'Égine et d'Andros, 1, 121. — Analyse des eaux-mères et de l'eau d'un lac voisin des sources minérales de Stolypine, 1, 169. — Analyse de quelques eaux minérales, 2, 75. — Analyse de quelques eaux fluviales du bassin du Rio de la Plata, 2, 585.

ECOSOLINE. Réactions, 1, 361. — Action de l'iodure de méthyle, 2, 450. — Distillat. avec HCl très concentré, 2, 454.

ELECTROLYSE. Appareil servant à électrolyser l'ac. chlorhydrique pur, 1, 103. — Electrolyse de divers mélanges organiques : alcool et ac. sulfurique, alcool et éthylate de sodium, alcool et acétate de potassium, alcool méthylique et acétate de potassium, 1, 554. — Format. électrolyt. de quelques dér. de l'oxyd. incomplète de melleogène, 1, 564.

ÉLÉMENTS. Genèse des éléments (*Crookes*), 2, 134.

ENGRAIS. Valeur comme engrais des phosphates rétrogradés, 1, 312, 376.

EPICHLORHYDRINE. Format. d'un polymère, 2, 237.

EPIDICHLORHYDRINE-β. Action du sodium, 2, 793.

EQUILIBRES CHIMIQUES : entre les acides HCl, H²S et les sels d'antimoine, 1, 20. — Lois des équilibres chimiques, 2, 161.

ÉRYTHRE (Acide). Prép., 2, 140. — Éther éthylique, anhydride, amide, anilide, 2, 141.

ÉRYTHRE. Identité des bromures obtenus avec l'érythrose ou avec les huiles de gaz comprimé (*Grimeux et Cloez*), 1, 913; (*Coleson*), 2, 52. — Action de la potasse alcoolique sur les dér. bromés de l'érythrose, 2, 33.

— (*Dibromure d'*). Prép., 2, 35.

— (*Hexabromures d'*). Prép. Réactions 2, 53. — Action de l'ac. nitrique fumant, 1, 914; 2, 55.

— (*Isochromures d'*). Prép. Constitut., 2, 33.

— (*Tétabromures d'*). Action de la chaleur, 2, 32.

ÉRYTHRE (Acide). Format., 1, 220.

ÉRYTHRE. Chal. de dissolut. et réactions, 1, 146. Dér. divers, 2, 52.

ÉRYTHROSAZONE (PHÉNYL). Prép., 2, 356.

ESSENCES : de diosma crenata, 1, 98; des feuilles du limettier, 2, 199; de résine, 2, 562.

ETAIN. Séparat. de l'antimoine, 1, 51.

— Séparat. de l'arsenic et de l'antimoine, 1, 54. — Alliages d'étain et des métaux du platine, 2, 649.

— (*Bioxyde d'*). Combinais. avec les ac. sulfurique et sélénique, 1, 956.

ETHANE (DIPARATOLUYLDISOMERISÉ) symétrique. C'est le nom qu'il convient de donner au prétendu β-nitrocymène, 2, 377.

— (*DIPHÉNYL-*) dissymétrique. Action de l'ac. nitrique, 1, 412. — Format., 1, 919. — Dér. divers, 2, 558.

— (*PARADIOXYDIPHÉNYL-*). Prép. Prop., 2, 558.

— (*TRINITRO-*). Prép. Prop., 2, 375.

— (*TRIOXYTRIPHÉNYL-*) dissymétrique. Transform. en mat. colorante, 2, 559.

ETHANESULFONIMIDE. Format. Prop., 2, 400.

ETHÉNYLAMIDINE (NAPHTYLÈNE). Prép. Sels, 1, 280.

— (*PARACRÉSILBENZYLÈNE-*). Prép. Prop., 1, 255.

ETHÉNYLE (TRISULFURE D'). Prép. Constitut., 1, 300.

ETHÉNYLTRICARBONIQUE (Acide α-β-DIMÉTHYL). Prép. Sels, 1, 404.

ETHER. Décompos. de sa vap. par l'étincelle d'induction, 1, 56.

ETHER BICHLORÉ. Format. de l'indol par l'éther bichloré et l'aniline, 2, 585. — Produits intermédiaires formés dans l'action de l'éther bichloré sur les amines aromat., 2, 587.

ETHERS CARBONIQUES. Leur dédoublement sous l'ind. de la chaleur, 1, 124.

ÉTHYLAMINE. Nouv. mode de prép., 1, 690. — Action de son chlorhydrate sur le phosgène, 1, 768.

— (*ACÉTOTOLUÈNE-α-DIAZOD-*). Prép., 1, 608.

— (*Di*). Action de la chaleur sur l'azotate, 2, 330.

— (*DIPHÉNYL-*). Prép. Sels, dér. diacétyl, 2, 187. — Action de CHCl₃, 2, 188.

— (*PHÉNYL-*). Prép. Sels, 1, 692; 2, 549.

— (*THIEN-*). Prép. Prop., 2, 639.

— (*Tra-*). Action sur l'ac. α-bromobutyrique, 2, 3.

— (*VANADATES β'*). Compos., 2, 652.

ÉTHYLAMYLE (DISULFURE D'). Prép. Prop., 1, 342.

ÉTHYLATE DE POTASSIUM. Prép. Étude calorimétr., 1, 399.

ÉTHYLE (BISULFURE D') CHLORÉ. Oxydat par. AzO²H, 2, 629.

— (*FORMIATE d'*). Décompos. de sa vap. par l'étincelle d'induction, 1, 56.

— (*OXYDE DE THYMYL-*). Dédoublement par la chal., 1, 423.

ÉTHYLÈNE. Décomposit. pyrogénée de l'éthylène mélangé avec la benzine, le toluène ou la naphthalène, 2, 526.

— (*CHLORO-iodure d'*). Action de AzH³, 2, 93.

— (*CHLORURE d'*) chloré. Action de AzH³, 2, 97.

— (*CYANURE d'*). Action sur le chlorhydrate d'aniline, 2, 729.

ÉTHYLÈNEGLANINE. Action sur la phénanthrènequinone, 1, 64. — Dér. de condensat., 1, 804. — Action sur l'acétylène, 1, 808; sur l'éther acétylphénacétylacétique, 1, 808; sur la pyrocatechine, 2, 823.

- (DIBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 805.
 — (DIISOPROPYLBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 805.
 — (DIMÉTHYLBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 805.
 — (DIORTHOMÉTHOXYBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 806.
 — (DIORTHOXYBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 806.
 — (DIPARAMÉTHOXYBENZYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 806.
 — DIPHÉNYLALLYLIDÈNE). Prép. Propr., 1, 806.
 ÉTHYLÈNEDIPHÉNYLDIAMINE. Action de COCl_2 , 1, 560.
 ÉTHYLÈNE-O-DICRÉSYLDIAMINE. Prép. Bromhydrate, chlorhydrate, 2, 799.
 ÉTHYLIQUE (Alcool) Der. bichloré, 1, 959.
 ÉTHYLIQUE (Aldéhyde). Action sur la résorcine, 1, 88.
 ÉTHYLOXYLYLE (CHLORURE D'). Prép., 1, 58.
 ÉTHYLPHÉNYLE (DISULFURE D'). Prép., 1, 342.
 ÉTHYLSULFONIQUE (Acide). Action de AzO^nH sur les méthyl- et les éthylamides de cet acide, 2, 331.
 — (Acide β -CHLOR-). Format., 2, 630.
 EURHODINES. Prépar. de l'eurhodine proprement dite, ses réactions, sa constitut., 1, 277. — Action des nitrites alcooliques, 1, 278.
 EURHODOL. Ether éthylique, 1, 279. — Constitut. Prép. Propr., 1, 539.
 EUXANTHIQUE (Acide). Format. au moyen de l'euxanthone dans l'organisme animal, 1, 720.
 EUXANTHONE. Transform. en ac. euxanthique dans l'organisme, 1, 720.
 EUXANTHONIQUE (Acide). Prép. Constitut., 1, 720.

F

- FELLIQUE (Acide). Extract. Propr. Sels, 2, 457.
 FERGUSONITE. Terres rares contenues dans ce minéral, 2, 495. — Acides métalliques de la fergusonite, 2, 497. — Extract. de l'ac. niobique pur, 2, 498.
 FERMENTATIONS. Moyen d'empêcher les fermentat. secondaires dans les fermentat. alcooliques de l'industrie, 1, 474. — Fermentat. alcoolique de la dextrine et de l'amidon, 1, 649. — Fermentat. de la glycérine par le bacillus butylicus, 2, 771, 802.
 FERRATE DE POTASSIUM. Prép., 1, 308.
 FERRIQUE (CHLORURE). Prép. et constitut. du chlorhydrate de perchlorure de fer, 2, 93.
 FERRITE DE FER. Format., 1, 749.
 FERRITE DE ZINC. Product. artific., 1, 372. — Propr., 1, 373.
 FILTRES. Adulteration du papier à filtrer, 1, 242, 250.
 FISÉTINE. Extract. du bois de fusét. 1, 469. — Prép. avec la cotinine, 1, 470. Propr. Der. sodique, 1, 471, 472. — Action de KHO fondante, réduction, 1, 472.
 — (ETHYL-). Prép. Propr., 1, 472.
 — (HEXABENZOYL-). Prép. Propr., 1, 471.
 — (HEXACÉTYL-). Prép. Propr., 1, 471.
 — (MÉTHYL-). Propr., 1, 472.
 FLAVANILINE. Transform. en flavoquinoléine, 1, 274. — Synth. constitut., 1, 275.
 FLAVOLINE. Synthèse, 1, 275.
 FLEGMES. Désinfection par le procédé Roussan, 1, 481, 550, 657, 682, 874.
 FLORINDINE. Prép., 2, 564.
 FLUOGERMANATE DE POTASSIUM. Prép. Propr. Forme cristalline, 2, 501.
 FLUONIOMATE DE POTASSIUM. Réduction par le sodium, 2, 499.
 FLUOR. Recherche microchimique, 2, 334.
 FLUORÈNE [ou diphénylène-méthane]. Synth. et propr., 1, 686.
 FLUORÉSCÉINE (β -CHLORO). Prép., 1, 535.
 FLUORESCENCE: des composés du manganèse, 1, 365, 551.
 FLUORURES. Combinaisons des fluorures métalliques avec les fluorures alcalins, 1, 184.
 FONTE. Etat de l'ac. phosphorique dans les scories de déphosphoration des fontes, 1, 464. — Infl. du silicium sur l'état du carbone dans les fontes, 1, 465. — Dosage du phosphore dans les fontes, 1, 733, 745.
 FORMALDINE (MÉTHYLTHIO-). Prép. Propr. Sels, 1, 563.
 FORMALDINIUM (Iodure de DIMÉTHYLTHIO-). Prép. Propr., 1, 569.
 FORMAMIDE. Condensat. avec l'acéto-acétate d'éthyle, 1, 71. — Combinaisons avec la quinaldine, 1, 730.
 — (DIÉTHYL-). Action de PCl_5 , 1, 825.
 FORMIQUE (Acide). Action sur l'hydroquinone, 1, 204.
 FORMIQUE (ALDÉHYDE THIO-MÉT-). Prép. Propr., 1, 568.
 FRANCKÉINE. Prép. Propr., de cette mat. color. rouge, 2, 38.
 FRANKLINITE. Product. artificielle, 1, 371, 372.
 FUCHSINE. Dédoublément en diamidobenzophénone et aniline ou orthotoluidine, 1, 64.

FULMICOTON. Régénération des acides résidus de la fabricat. du coton-poudre, 1, 102.

FUMARIMIDE (DIPHÉNYLAMINE-). Prép. Propr., 1, 599.

— (MÉTHYL-). Prép. Propr. Dér. dibromé, 1, 599.

FUMARIQUE (Acide). Chal. de neutralis., 1, 159. — Transform. en acide aspartique inactif, 2, 98.

— (Acide MÉTHYLPHÉNYLAMIDO-). Format., 1, 599.

FUMARIQUE (EtherPHÉNYLAMIDO-). Propr. 1, 575.

FURFURALDOXIME. Action de l'amalgame de sodium, 2, 519.

FURFURANE. Dér. divers, 1, 723, 724, 726, 905; 2, 431.

— (BENZOTRIMÉTHYLTRI-). Prép. Propr., 1, 726.

— (DIBROMO-). Prép. Constitut., 1, 72.

— (α-DIMÉTHYL-). Prép. Prop., 2, 437, 591.

— (MÉTABENZO-β-DIMÉTHYLDI-). Prép. Propr., 1, 726.

— (MÉTHYL-α-NAPHTO-). Prép. Propr., 1, 724.

— (MÉTHYL-β-NAPHTO-α-). Propr., 1, 724.

— (PARABENZODIMÉTHYLDI-). Prép. Prop. Acide dicarbonique, 2, 433.

FURFURANE-α-CARBONIQUE (Acide) [ou ac. pyromucique]. Prép. Constitut., 1, 247. — Amide, 1, 248.

FURFURANECARBONIQUE (Acide MÉTHYL-α-NAPHTO-). Prép. Propr. Ether éthylique, 1, 723.

— (Acide MÉTHYL-β-NAPHTO-α-). Prép. Ether éthylique, 1, 724.

FURFURANE-α-β-DICARBONIQUE (Acide) [ou ac. déhydromucique]. Prép., 1, 247.

— (Acide HYDROCHLORO-). Prép. Propr. Ether diéthylique, 1, 248.

FURFURANEDICARBONIQUE (Acides ORTHOBENZODIMÉTHYLDI-). Prép. Ether diéthylique, 2, 434.

FURFURANEDICARBONIQUES (Acides MÉTABENZODIMÉTHYLDI-). Prép. Propr., 1, 726.

FURFURANEDICARBONIQUES (Ethers BENZODIMÉTHYLDI-). Prép. Propr. Structure des isomères α et β, 1, 727.

— (Ethers OXYBENZODIMÉTHYLDI-). Format., 1, 726.

FURFURANETRICARBONIQUE (Acide BENZOTRIMÉTHYLTRI-). Prép., 1, 725.

FURFURHYDRAZONE. Propr., 1, 336.

FURFURIQUE (Alcool). Prép., 1, 645. — Action de l'aniline, 1, 646.

FURFUROL. Combinaisons avec le β-naphtylamine, 1, 351. — Mat. colorantes dér. du furfural, 1, 351, 645. — Réaction caractéristique du furfural, 2, 76, 431.

FURFURYLAMINE. Prép. Propr. Sels, 1, 807; 2, 519.

FUSTINE. Glucoside contenu dans le bois de fustet, 1, 470.

G

GADOLINIUM (OXYDE DE). Poids atomique, 1, 392.

γ-GALACTANE. Extract. Propr. Transform. en galactose, 2, 524.

GALACTOSAZONE (PHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 371.

GALACTOSE. Sa fermentescibilité, 2, 525.

GALLIUM. Son rôle comme agent de transmission des halogènes, 2, 346.

GALVANOMÈTRE. Appareil donnant rapidement les intensités des courants, 1, 106.

GARANÇE. Rech. sur la garance du Caucase, 2, 757.

— (BORNÉOL DE). Propr., 1, 902.

GAZ. Infl. de la masse sur la chloruration des gaz combustibles, 1, 387.

— Appareil pour l'analyse des gaz au point de vue du dosage de CO², O, CO, 2, 244. — Dessiccation des gaz, 2, 247. — Graduation des tubes destinés aux mesures gazométriques, 2, 686.

GÉLATINE. Transform. en un composé diazoïque de la série grasse, l'éther diazoxyacrylique (?), 1, 653.

GERHARDTITE ou nitrate basique de cuivre naturel. Essai de synthèse, 2, 264.

GERMANIUM. Essais de volatilisation, 1, 764.

GIÖBERTITE. Production artificielle, 1, 82.

GLUCONIQUE (Acide). Non-existence de l'ac. paragluconique, 1, 775.

GLUCOSAMINE (TÉTRABENZOYL-). Prép. Propr., 1, 428.

GLUCOSAZONE (PHÉNYL-). Prép., 2, 370.

GLUCOSAZONECARBONIQUE (Acide PHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 613.

GLUCOSE. Ebullit. de ses éthers sulfuriques avec l'alcool, 1, 579. — Chal. de combust. et de format., 1, 868; 2, 699. — Action sur l'orthophénylènediamine et sur l'ac. γ-diamidobenzoïque, 2, 142. — Action de MnO⁴K en solut. neutre, 2, 368.

— (TÉTRABENZOYL-). Prép. Propr., 1, 427.

GLUCOSIDES. Glucoside vénéneux identique à la saponine, contenu dans l'arum italicum, 1, 75.

GLUTACONIQUE (Acide β-CHLORO-). Prép. Propr., 2, 139.

GLUTARATE D'ÉTHYLE (DIACÉTO-). Prép., 1, 63.

- GLUTARIQUE (Acide α -MÉTHYL-). Prép., 1, 823.
 — (Acide α -MÉTHYL- γ -OXY-). Prép. Sel de Ba, 1, 823.
 — Acide (PHÉNYL-). Format. Propr. Sel de Ag, 2, 520.
 GLUTINIQUE (Acide). Prép. Propr., 2, 139.
 GLYCÉRINE. Action des sels ammoniacaux, 1, 576. — Produits engendrés par l'action de HCl, 2, 236, 610. — Fermentat. par le bacillus butylicus, 2, 902.
 — (DIBENZOYL-). Prép. Propr., 1, 438.
 — (HEXYL-). Prép. Propr., 1, 167. — Triacétine, monochlorhydrine, mono-iodhydrine, 1, 408.
 GLYCÉRINATE DE POTASSE. Prép. combin. avec les alcools mono-atômiques, 1, 963.
 GLYCÉRINATE DE SOUDE. Combin. avec les alcools monoatomiques, 1, 961.
 GLYCÉRIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 163.
 — (Acide PARANITROPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 479.
 GLYCÉRIQUE (Aldéhyde). Prép. Propr. Fermentat. sous l'infl. de la levure de bière, 1, 834, 885.
 GLYCÉROSAZONE (PHÉNYL-). Prép. Propr. Constitut., 2, 355.
 GLYCIDIQUE (Acide PHÉNYL-). L'acide ainsi nommé par Plöchl serait l'acide phénylglycérique (*Erlenmeyer jun.*), 1, 327. — Réactions (*Plöchl*), 2, 181.
 GLYCOCOLLE. Action sur l'acétophénoneacétate d'éthyle, 1, 809. — Action sur l'éther diacéto-succinique, 1, 813.
 — (ORTHO-NITROTOLYL-). Prép. Sels, éther éthylique, 2, 446.
 GLYCOL. Combin. avec les aldéhydes cénanthylque et valérique, 2, 337; avec les aldéhydes isobutylique et propionique et action du brome sur ces combinaisons, 2, 716, 718. — Éther nitreux, 1, 493.
 — (DIPHÉNYLÉTHYLÈNE-) mononitieux et dipnitieux. Prép. Oxydat. Réactions, 1, 413.
 — MONOCHLORHYDRIQUE. Action du chlorure d'acétyle, 2, 707.
 — (γ -PENTYLÈNE-). Prép. Propr. Monobromhydrine, 1, 774.
 — (PSEUDOHXYL-). Anhydride, 2, 49.
 — (THIO-) DIÉTHYLÈNIQUE, 1, 818.
 — (THIO-) ÉTHYLVINYLE, 1, 818.
 — (THIO-) SODÉ. Action du bromure de propylène, 1, 818.
 — (THIODI-). Prép., 1, 817.
 GLYCOLIQUE (Acide ÉTHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 275.
 — (Acide ORTHO-ISOPROPYLPHÉNOX-). Prép. Propr. Sels, 2, 307.
 — (Acide ORTHONITROPHÉNYL-). Réduct., 2, 745.
 — (Acide PHÉNYL-). Nouv. méthode de prépar. Dér. nitré et amidé, 2, 750.
 — (Acide PHÉNYLÈNE-DICHLORACÉTYLÈNE-). Format. Constitut. Oxydat., 2, 417.
 — (Acide THIÉNYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 819.
 — (Acide THIO-). Action sur les aldéhydes, les acétones et les ac. acétoniques, 1, 574. — Combin. avec l'ac. pyruvique, 1, 575.
 — (CHLORURE THIODI-). Prép. Toxicité. Action de K²S, 1, 817.
 GLYCULURILE. Identité avec l'acétyl-séurée, 1, 320.
 GLYCURONIQUE (Acide). Transform. en ac. saccharique, 1, 776.
 GLYOXALINE (MÉTHYLDIPHÉNYL-). Format., 2, 194.
 GLYOXYLIQUE (Acide). Prés. dans les végétaux, 1, 649.
 — (Acide CARBOPHTYL-). Format., 1, 351, 638.
 — (Acide α -DIMÉTHYLTHIÉNYL-). Prép., 2, 672.
 — (Acide α -MÉTHYLTHIÉNYL-). Prép. Sels, 2, 672.
 — (Acide α -MÉTHYLTHIÉNYL-). Propr. Action de l'hydroxylamine, 2, 672.
 — (Acide α -NAPHTYL- [ou α -naphtoyl-formique]). Prép. Sels, 1, 443.
 — (Acide PHÉNYL-). Format. en partant du cyanure de benzoyle, 2, 385.
 — (Acide PROPYLTHIÉNYL-). Prép., 2, 671.
 — (Acide THIÉNYL-). Prép. Sels, éthers, amide, phénylhydrazide, 1, 646.
 Goudrons de lignite et de houille. Nature des carbures saturés qu'ils renferment, 2, 198.
 GRAISSE; de la cochenille, 1, 60; des graines de soja, 2, 367.
 GUANIDINE. Sa recherche, 1, 770.
 — (CYANURATE DE). Prép., 1, 770.
 — (DIPHÉNYLPARACÉSTYL-). Prép., 1, 331.
 — (DITHIOPARACÉSTYL-). Prép. Propriétés, 2, 405.
 — (DITHIOPARACÉSTYLDIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 405.
 — (PHÉNYLDIORTHOCÉSTYL-). Propr., 1, 331.
 — (THIOPARACÉSTYLDIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 405.
 — (THIOPARACÉSTYTÉTRAPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 405.
 — (TRIORTHOTOLYL-). Format., 1, 332.
 — (TRIPARATOLYL-). Format., 1, 332.
 — (TRIPHÉNYL-). Format., 1, 331.
 GUANINE. Réaction avec l'ac. nitrique et la potasse, 1, 769.
 GYPSE. Solubilité dans les dissolut. des sels ammoniacaux, 2, 326.

H

HALOGÈNES. Agents de transmission des halogènes, 1, 386.

HÉMATINE. Combinais. avec le bioxyde d'azote, 1, 758. — Quantité d'oxygène absorbé dans le dédoublement de l'hémoglobine en hématine et albumine, 2, 608.

HÉMELLITHÉNOL. Prép., 1, 127.

HÉMELLITHOL. Dérivés tribromé, trinitré, sulfoné, 1, 127. — Synthèse de l'hémellithol, 2, 284.

HÉMELLITHIQUE (Acide), 1, 127.

— (Acide Oxy-) Format., 1, 128.

— (Acide α et β -SULFAMINE-). Propr., 1, 127.

HÉMPINIMIDE. Prép. Propr. Dér. argentique et éthylique, 1, 706. — Isomérisie avec l'anhydride opianoximique, 1, 713.

— (NORMÉTHYLNITRO-). Prép., 1, 712.

HÉMPINIMIDINE. Prép., Propr. 2, 579.

— (NITROSO-). Prép. Propr., 2, 579.

HÉMPIQUE (Acide) [ou ac. dioxyméthylphthalique]. Action sur l'hydroquinone et sur le paracrésylol en prés. de SO_3H^2 , 2, 426.

— (Acide ACÉTYL-O-AMIDO-). Prép. Propr., 1, 713.

— (Acide AMIDO-). Sels, 1, 709. — Constitut., 2, 429.

— (Acide ANHYDRODIAZO-). Prép., 1, 710.

— (Acide ANHYDRO-O-AMIDO-). Sels, éthers, 1, 709.

— (Acide DIAZO-). Chlorhydrate, sulfate, 1, 710.

— (Acide NITRO-). Prép., 1, 706. — Sels, anhydride, 1, 710.

— (Acide NORMÉTHYL-O-ANHYDROAMIDO-). Prép. Dér. acétylés, 1, 711.

— (Acide NORMÉTHYLNITRO-). Prép. Propr. Sels, 1, 712.

HÉMPIQUE (Anhydride). Réduction, 2, 581.

HÉMOGLOBINE. Quantité d'oxygène absorbé dans son dédoublement en albumine et hématine, 2, 608.

HEPTANE (DIPHÉNYL-). Prép. Dér. dinitré et diamidé, 1, 48.

HEPTÈNE. Action de la chaleur, 1, 965.

HESPÉRIDINE. Prés. de l'isodulcité dans le sirop d'hespéridine, 2, 338.

HEULANDITE. Prés. de la strontiane, analyses, 1, 567.

HEXAMÉTHYLÉNAMINE. Combinais. avec les iodures alcooliques, 1, 573.

— (DIIONOMÉTHYLÈN-). Prép., 1, 574.

— (IODOÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 574.

— (IOMOMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 573.

HEXAMÉTHYLÈNETÉTACARBONATE D'ÉTHYLE (PARADIKÉTO-). Prép. Structure, 1, 267, 429.

HEXÈNE. Propr. Polymérisat., 1, 965.

HEXYLDIMÉTHYLAMIDOPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Dér. nitré et acétoximique, 1, 47.

HEXYLÈNE (PSEUDOXYDE D'). Format., 2, 2, 44, 50.

HEXYLIQUE (Alcool) dextrogyre. Extract. de la camomille romaine. Oxydat. Constitut., 2, 268.

HEXYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Propr. Acétoxime, 1, 50, 323.

HIPPURIQUE (Acide). Action de PCl_5 , 1, 526. — Condensat. avec les aldéhydes, 1, 595. — Combinais. avec l'ac. pyruvique, 1, 702.

HUILE DE MILLET. Principes cristallisables, 2, 519.

HUILE D'OLIVE. Propr. Action du brome, 1, 963. — Pouvoir rotatoire, 2, 485.

HUILES. Produits de leur oxydat., 1, 60. — Action sur la lumière polarisée, 2, 483-485.

HUMIQUES (Substances). Format. et compos., 1, 652.

HYDRASTINE. Extract. Propr. Action de l'ac. azotique étendu, 1, 366. — Extract., 2, 452.

HYDRATES. Constitut. des sels hydratés d'après leur tension de vapeur à la températ. ordinaire, 1, 178. — Hydrates de sélénure de potassium, 1, 738, 744. — Hydrates de ZnCl_2 , 1, 745. — Hydrates de l'arséniate de sodium, 1, 765, 914. — Hydrate de calcium cristallisé, 1, 763. — Hydrates de BaCl_2 , 2, 29. — Marché à suivre pour obtenir les hydrates définis, 2, 777.

HYDRATES DE CARBONE. Extract. et propr. de l'irisine, 1, 577. — Ébullit. des éthers sulfuriques des hydrates de carbone avec l'alcool, 1, 578. — Action chimique du bacterium aceti sur les hydrates de carbone, 2, 460.

HYDRAZINE [ou diamide]. Propr. sulfate, chlorhydrate, 2, 643.

HYDRAZINES. Rech. de M. E. Fischer, 1, 608.

— (CRÉSYL-). Action sur la β -naphtoquinone, 1, 622.

m-HYDRAZINEBENZOÏQUE (Acide). Prép., 1, 611.

HYDRAZINEBENZOÏQUE (Acide ACÉTO-NE-). Prép. Propr. Sel de Na, éther éthylique, 1, 612.

HYDRAZINECARBONIQUE (Acide BENZYLIDÈNE-). Prép. Propr., 1, 613.

HYDRAZO-IMIDÈES (Combinaisons), 2, 567.

HYDRAZOINES. Mode de prép., 1, 335.

HYDROBENZOÏNE (DIORTHXYL-). Diéso-anhydride, 2, 579.

— (DIPARACÉTOXYISO-). Prép., 2, 379.
HYDROCARBURES. Prépar. en traitant leurs dér. sulfonés par la vap. d'eau surchauffée, 1, 61. — Carbures du goudron de houille distillant entre 170 et 200°, 1, 126. — Prénitrol et ses dér., 1, 203. — Cantharène, 1, 264. — Pyrrolylène, 1, 286. — Carbone $C^{H^{12}}$ des produits de la distillat. de la résine, 1, 321. — Hexadécylbenzine, 1, 321. — Octadécylbenzine, 1, 322. — Hexyldiphénylméthane, 1, 322. — Introd. du groupe carboxyle dans les hydrocarb. arom., 1, 325. — Diphenylmétaoxylylméthane, 1, 435. — Diphenylorthoxylylméthane, 1, 437. — Carbures arom. du pétrole du Caucase, 1, 465. — Hydrocarb. contenus dans la cire d'abeilles, 1, 584. — Carbures formés par déshydrogénat. au moyen du peroxyde de benzoyle, 1, 592. — Synth. du fluorène, 1, 688. — Monoéthylidiphényle, phénylcinnamène, diéthylidiphényle, 1, 689. — Constitut. du pyrène, 1, 801. — Carotine, 2, 65. — Erythrène, 2, 31, 52. — Carbures des goudrons de lignite et de houille, 2, 198. — Carbone extrait des feuilles du limettier, 2, 199. — Ethylpropylacétyle, 2, 216. — Carbures $C^{H^{22}}$ du pétrole du Caucase, 2, 723. — Nouv. isomère de la benzine, 2, 770.
HYDROCÉRUSITE. Product. artificielle, 1, 82.
HYDROGÈNE. Prép. d'un mélange à volumes égaux d'hydrogène et de chlore, 2, 128.
HYDROGÈNE SILICIÉ. Prép., 1, 305.
HYDROGÈNE SULFURÉ. Dosage volumétr. dans les sulfures décomposables par HCl ou SO^{H^2} , 1, 462, 680.
HYDROQUINON. Chal. de combust., 2, 701.
HYDROQUINONE. Action de l'ac. formique, 1, 204. — Prép. avec l'aniline, 1, 250. — Action sur l'éther chloracétyle, 2, 433.
 — (DINITRO-). Constitut., 2, 423. — Transform. en ac. nitrannique, 2, 424.
HYDROQUINONE-CYANHYDRIQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 205.
HYDROQUINONE-DICARBONIQUE (Ether dichloro-). Prép., 2, 391.
HYDROQUINONE-FORMIQUE (Acide). Prép., 1, 204.
HYDROQUINONÉTÉTACARBONIQUE (Acide). Propr., 1, 904. — Prép. et propr. de son éther éthylique; action de la poudre de zinc et de HCl sur cet éther, 1, 267, 429.
HYDROTHERMIQUES (Synthèses). Appareil pour effectuer ces synthèses, 2, 128.

HYDROXYLAMINE. Action sur l'éther diacétosuccinique, 1, 811; sur les aldéhydes iso-et orthophtalique, 1, 967. — Action de l'ac. hypochloreux, 2, 357. — Sa format. dans l'action du chlore sur l'ammoniaque, 2, 610. — Action sur l'acétamide, 2, 655.
 — (DIBENZYL-). Action de PCl^3 , 1, 792. — Action de l'iodeure de méthyle en prés. du sodium, 1, 792. — Prépar. du nitrite, 1, 793. — Action de l'iodeure d'éthyle en prés. du sodium, 2, 733. — Réactions et sels divers, 2, 734.
 — (DIPICRYL-). Prép. Propr., 2, 548.
 — (PICRYL-). Prép. Propr., 2, 548.
HYPOAZOTIQUE (Chlorure). Essais de prépar. infructueux, 2, 172.
HYPOCHLOREUX (Anhydride). Sa décomposit. explosive provoquée par le chlorure de méthyle, 1, 309.
HYPOPHOSPHORIQUE (Acide). Prépar. des éthers et nouv. mode de format. de cet acide, 1, 122.
HYPOTHÈSE D'AVOGADRO. Vérificat. expérimentale, 2, 250.

IMABENZILE. Prép. Dédoublément par SO^{H^2} , 2, 194.
IMIDOCARBONIQUE (Ether). Action sur les combin. arom. orthodérivées, 1, 328.
INACTOSE. Prép. Propr., 1, 771, 773.
INDIGO. Son dosage sur les fibres textiles, 1, 41.
INDIUM. Son rôle comme agent de transmission des halogènes, 2, 346.
INDOL. Dér. divers, 1, 228, 444. — Action des aldéhydes, des anhydrides acides, des corps diazoïques, 1, 450, 451. — Format. par l'éther bichloré et l'aniline, 2, 596.
 — (DIMÉTHYL-). Prép. de deux isomères, 1, 445, 446. — Prép. et propr. du diméthylindol (Pr. 1, 2), 1, 610. — Action de CH^3I , 2, 310.
 — (DIMÉTHYL- β -NAPHT-). Action de Cl^3I , 2, 310.
 — (DIMÉTHYLAZO-). Prép. Propr., 2, 308.
 — (DIPHÉNYL-). Prép., 1, 446.
 — (ETHYLPARATOL-). Propr., 1, 229.
 — (MÉTHYLÉTRYL-). Propr., 1, 446.
 — (MÉTHYLORTHOTOL-). Propr., 1, 229.
 — (MÉTHYLPARATOL-). Propr., 1, 229.
 — (MÉTHYLPHÉNYL-). Prép., 1, 446. — Isomère (Pr. 1, 2), 1, 610.
 — (MÉTHYL- β -NAPHT-). Isomère (Pr. 2). Prép. Propr., 1, 614. — Produit de réduction, 1, 615.

- (β -NAPHT-). Prép. Propr. Constitut. 1, 614.
- (α -PHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 230, 446.
- (TRIMÉTHYL-). Format., 1, 448. — Isomère (Pr. 1, 2, 3). Propr., 1, 611.
- INDOLS. Notation et nomenclature des dérivés indoliques, 1, 609. — Indols dér. de la phénylhydrazine et de la méthylphénylhydrazine, 1, 610; de l'ac. métahydrazinebenzoïque, 1, 611.
- Indols de la β -naphthylhydrazine, 1, 613. — Méthylation des indols, 2, 309.
- (Rosco-). Format. de ces mat. colorantes, 2, 308.
- INDOLACÉTIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 448. — Isomère (Pr. 1, 2, 3), 1, 611.
- (Acide MÉTHYL-). Prép., 1, 447.
- INDOLCARBONIQUE (Acide). Prép. Propriétés, 1, 447.
- (Acide DIMÉTHYL-). Prép., Propr. 1, 448. — Isomère (Pr. 1, 2, 3). Prép. Sels, 1, 611.
- (Acide ETHYLPARATOL-) Propr., 1, 229.
- (Acide MÉTHYLORTHOTOL-) Prép. 1, 229.
- (Acide MÉTHYLPARATOL-) Prép. Propr., 1, 229.
- INDOLICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr. Ether monoéthylique, 1, 612.
- INDONAPHTHÈNE. Synth. de dérivés divers, 2, 418, 431, 574. — Constitut., 2, 576.
- INDONAPHTHÈNE- β -CARBONIQUE (Acide α -MÉTHYL-). Prép. Propr. Action de l'amalgame de Na, 2, 575.
- (Acide γ -MÉTHYL- γ -BROMO-). Prép. Constitut., 2, 575.
- (Acide α -MÉTHYLHYDR-). Prép. Action du brom., 2, 575.
- INDULINE. Prép. avec l'azophénine, 2, 564.
- INOSITE. Constantes physiques, 1, 2. — Oxydat. et constitut., 1, 289. — Prép. Propr. Constitut., 1, 290. — Ethers hexacétiques et hexabenzoniques, 2, 1, 58, 10. — Fonction chimique de l'inosite (*Maquenne*), 2, 1, 62; (*Engel*), 2, 99; (*Lorin*), 2, 235. — Chal. de combust. et de format., 2, 703.
- (HEXANITRO-). Prép. Propr., 2, 1, 61.
- INULINE. Chal. de combust. et de format., 1, 868.
- IODE. Acide sulfurique considéré comme véhicule de l'iode, 1, 945. — Titrage des solut. d'iode, 2, 74. — Recherche et dosage de l'iode, 2, 331. — Rech. microchimique, 2, 334. — Action sur le réalgar, 2, 345.
- IODIQUE (Acide). Durée de la réaction entre les ac. iodique et sulfureux, 1, 940.
- (Anhydride). Combinais. avec l'anhydride sulfurique, 1, 396.
- IRIDIUM. Alliage d'iridium et d'étain, 2, 649.
- IRISINE. Extract. Composit. Propr., 1, 577.
- ISATINE (ETHYLPSUDOPARATOL-). Propriétés, 1, 229.
- (MÉTHYLPSUDOTOL-) Prép., 1, 229.
- ISOCROTONIQUE (Acide α -CHLOR-). Format., 2, 514.
- ISODULCITE. Prép. Propr., 1, 669. — Réactions avec les phénols et la phénylhydrazine, 1, 671, 760; 2, 356, 632. — Ethers benzoïque et acétique, 1, 672. — Action des acides minéraux, 1, 674. — Combinais. avec l'aniline, 2, 633. — Action de l'oxyde d'argent, 2, 660.
- ISONITROSÉS (Combinaisons), 2, 357. — Format. de leurs éthers hypochloreux, 2, 357.
- ISOPRENE. Dérivés divers, 1, 168.
- ISOPROPYLMÉTHYLACÉTOXIME, 2, 375.
- ISOPROPYLPHÉNYLACÉTOXIME. Propr. Action du chlorure d'acétyle, 2, 375.
- ISOQUINOLÉINE. Format. probable au moyen de l'ac. hippurique, 1, 527. — Extract. Propr. Iodométhylate. Action de SO^4H^+ , 2, 445.
- (ETHYL-) Format., 2, 325.
- (γ -OXYCHLOR-) Format., 1, 426.
- (γ -OXYDICHLOR-) Format., 1, 426.
- (TÉTRAHYDRO-) Prép. Propr. Sulfate, 2, 445.
- ISORCINE. Identité avec la crésorcine, 1, 138.
- ISOSACCHARIQUE (Acide). Prép. Propr. Sels, éther diéthylique, 1, 244. — Dér. acétylé, 1, 246. — Transform. en acide adipique normal, 1, 245. — Transform. en combinais. non saturées de la série hexylique, 1, 247. — Action du perchlorure de phosphore, 1, 247.
- ISOSUCCINAMIQUE (Ether ANILIDO-) Prép. Propr., 1, 402.
- (Ether α -NAPÉTYLAMIDO-) Prép. Propr., 1, 403.
- (Ether ORTHOTOLUIDO-) Prép. Propr., 1, 402.
- ISOSUCCINIQUE (Acide). Dér. isonitrosé, 1, 964.
- ITACONIQUE (Acide). Chel. de neutralisat., 1, 159.

JABONINE. Prép. Propr. Sels, 2, 231. — Formule, 2, 232.

JABORINE. Format. Propr., 2, 223. — Constitut., 2, 226.

JABORIQUE (Acide). Dér. Salins. Constitut., 2, 225, 230.

JUGLON. Constitut. et synthèse au moyen de la naphthaline, 2, 312. — Transform. en acide α -oxyphthalique, 2, 312.

K

KIHALA, 1, 731. — Subst. cristallisée qu'on peut en retirer, 1, 804.

KAOLIN. Action du kaolin et de l'alumine sur CaCl_2 , 2, 51.

KÉTINEDICARBONIQUE (Acide). Prép., 1, 573.

KÉTINES. Constitut., 1, 573.

KIRSCH. Analyse et recherche de ses falsificat., 1, 303.

L

LACCAIQUE (Acide). Prép. Action de divers réactifs, 2, 582. — Analogie avec l'ac. carminique, 2, 583. — Sels, action de HCl et de la potasse fondante, 2, 584.

LAC-DYE. Origine et prép. de la mat. colorante, 2, 581.

LACTIQUE (Acide). Sels de Ba, Al, Nd et Al, 1, 766.

— (Acide AMIDOTRIMÉTHYLBUTYL-). Prép., 1, 267.

— (Acide β -PYRIDINE- α -). Prép. Propr. Sels, 2, 227. — Transform. en pilocarpidine, 2, 232.

LACTONE DIACÉTYLSACCHARIQUE. Prép. Propr., 2, 720.

— (β - γ -DICARBOXY- γ -VALÉRO-). Prép. Sels. Décomposit. pyrogénée, 1, 407.

— (DIOXYDÉHYDROQUINOLÉINE-). Prép. Propr., 1, 709.

— (DIOXYMÉTHYLDÉHYDROCHLOROQUINOLÉINE-). Prép., 1, 708.

— (DIOXYMÉTHYLDÉHYDROCARBOSTYRYL-). Prép. Réactions, 1, 708.

— (ISOPHOTOSANTO-). Formule de structure, 1, 624.

— (NAPHTO-). Prép. Dér. monobromé, 1, 225.

— (OXYPIPERHYDRO-). Prép. Propr., 2, 336.

— (VALÉRO-). Action du cyanure de potassium, 1, 199.

LACTONES. Action du cyanure de potassium, 1, 197. — Combin. avec la phénylhydrazine, 1, 549, 565. — Union avec les éthers, 2, 659.

LACTOSAZONE (PHÉNYL-). Propr. Anhydride, 2, 372.

LACTOSE. Chal. de combust. et de format., 1, 868. — Décomposition par HCl étendu, 2, 525.

LACTUCÉRINE. Extract. Constitut., 1, 648.

LACTUCÉROL. Sépar. et propr. des deux isomères α et β , éthers acétiques et propionique, 1, 648.

LÉPIDINE (BROMOXY-) [ou bromoxyquinaldine]. Prép., 1, 634.

— (CHLORO-) [ou chloroquinaldine]. Prép., 1, 634.

— (DIHYDRO-OXY-). Format., Propr., 1, 453.

— (ETHOXY-). Propr., 1, 634.

— (MÉTHOXY-). Prép., 1, 634.

— (OXY-). Action des réducteurs alcalins, 1, 453. — Propr. Action de PCl_5 , 1, 634.

— (TÉTRAHYDRO-). Prép. Propr., 1, 453.

LÉPIDONE (BROMOMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 634.

— (MÉTHYL-) [ou diméthylcarbostyryle]. Réduct., 1, 453. — Prép. Propr., 1, 634.

p-LEUCANILINE (HEXAMÉTHYL-). Format., 1, 259.

LEUCOMAINES [ou alocaïdoïdes physiologiques]. Historique, 2, 14. — Leucomaines musculaires, 2, 16.

LEUCONIQUE (Acide). Prép., 1, 208. — Action de l'hydroxylamine et constit., 1, 209. — Action de l'orthocrésylnediamine, 1, 208.

LÉVULATE D'ÉTHYLE. Condensat. avec la méthylphénylhydrazine, 1, 611.

LÉVULIQUE (Acide ACÉTYL-). Constit., 1, 564.

— Acide β -BROMO-. Prép. Action de CO^2Na^2 , de AsH_3 , de l'aniline, 2, 278-280.

— (Acide HYDROXY-). Prép., 2, 278.

LICHÉNINE. Dextrose produit par son interversion, 1, 775.

LANOLÉIQUE (Acide). Purificat. Propr. Conversion en ac. stéarique, 1, 581. — Oxydat. par MnO^2K (Hazura), 2, 367; (Dieff et Reformatsky), 2, 367; (Hazura et Friedrich), 2, 516. — Action du brome, 2, 518.

LANUSIQUE (Acide). Prép. Propr., 2, 367. — Form. Dér. hexacétylé, 2, 516.

LITHIUM. Rech. microchimique, 2, 833.

— (VANADATES DE). Compos., 1, 352.

LUMIÈRE. Transformat. chim. provoquées par la lumière solaire, 1, 535. — Action sur une dissolut. alcoolique de nitrobenzine, 1, 555. — Infl. de la lumière dans l'action des halogènes sur les combinaisons arom., 1, 944; 2, 489.

LUTIDINE (CHLORO-). Prép. Réactions, 2, 199.

— (PHÉNYLAMIDO-). Prép., 2, 200.

LUTIDINEDICARBONATE DIÉTHYLIQUE (MÉTAMIDOPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 444.

LUTIDINEDICARBONIQUE (Acide CHLORO-). Prép. 2, 199.

LUTIDONE. Constitut. de ce noyau, 2, 155. — Prép. Propr., 2, 156.

— (PHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 157.

LUTIDONEDICARBONIQUE (Acide). Prép. Propr., 2, 155. — Dérivés divers, 2, 199.

— (Acide MÉTHYL-). Constitut. Prép., 2, 156.

— (Acide PHÉNYL-). Prép. Réactions, 2, 157.

LUTIDONÉMONOCARBONIQUE (Acide PHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 157. — Format., 2, 331, 445.

M

MAGNÉSIE. Déplacement de AzH^3 par la magnésie, 1, 835, 838.

MAGNÉSIUM. Point de fusion, 1, 764.

— Volatilité, 1, 765. — Recherche microchimique, 2, 333.

— (CHLORURE DE). Solubilité à zéro, 1, 318.

— (PHOSPHATE D'AMMONIUM ET DE). Chal. de format., 1, 859.

— (VANADATES DE), 2, 651.

MAGNÉTITE. Product. artific., 1, 737, 748. — Propr., 1, 753.

MALAXEUR servant à produire le mélange immédiat des dissolutions, 1, 3.

MALÉIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 158. — Transform. en ac. aspartique inactif, 2, 98.

MALIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 160. — Sels de calcium, 1, 403.

— Dédoublément de l'acide inactif dérivé de l'ac. fumarique, 2, 271.

— (Acide AMIDO-). Propr. Ether méthyl., 1, 576.

MALIQUE (Ether ETHYLAMIDOBENZOYL-). Prép. Propr., 1, 575.

— (Ether MÉTHYLAMIDOBENZOYL-). Propr., 1, 576.

MALLOTOXINE. Extract. Propr., 1, 731.

MALONIQUE (Acide). Action de l'anhydride acétique à chaud et dér. phénylhydrazine du produit de la réaction, 1, 581. — Action sur les aldéhydes cinnamique et salicylique, 2, 177.

— (Acide DIPHÉNACYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 791.

MALONIQUE (Ether). Action du zinc-méthyle et du zinc-éthyle, 1, 581.

— Action combinée de l'iodure d'éthyle et du zinc, 2, 353.

— (Ether ACÉTO-). Dédoubléments, 2, 363.

— (Ether CHLOROMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 406.

— (Ether DIPHÉNACYL-). Prép. Propr., 1, 790.

— (Ether DISODO-). Action sur le succinate d'éthyle et l' α - β -dibromopropionate d'éthyle, 2, 321.

— (Ether ETHYL-). Format., 2, 354.

— (Ether ISOPROPYL-), 2, 270.

— (Ether MÉTHYLISOPROPYL-). Prép., 2, 270.

— (Ether SODO-). Action sur les chlorures de benzyle para- et orthonitré, 1, 966, 967. — Action sur le chlorure du phthalate d'éthyle, 2, 295. — Condensat. avec le cinnamate d'éthyle, 2, 520. — Action des aldéhydes, des acétones, des sénévolés, de l'isocyanate de phényle, des anhydrides minéraux, des phénols, du soufre, de l'urée, des sulfo-urées, des amides, 2, 521.

— (Ether SODO-ÉTHYL-). Action sur les chlorures de benzoyle para- et orthonitré, 1, 967.

— (Ether TRIPHÉNYLCARBINE-). Prép. Saponificat., 2, 296.

MANDÉLIQUE (Acide). Voy. GLYCOLIQUE (Acide PHÉNYL-).

MANGANÈSE. Fluorescence de ses composés, 1, 385, 551.

— (BENZOATE DE). Prép. Propr., 1, 953.

— (OXYDE DE) colloïdal ou soluble dans l'eau, 2, 170.

— (OXYDES SUPÉRIEURS DU). Action de HCl, 2, 346. — Action de HFl, 2, 348.

MANGANEUX (CHROMATE). Combinats. avec les chromates de potassium et d'ammonium, 2, 265.

MANGANIFLUORURE DE SODIUM. Prép. Propr., 2, 350.

MANGANIQUE (FLUORURE). Prép. Propr., 2, 348.

MANGANOSO-AMMONIQUE (CHROMATE). Prép. 2, 265.

MANGANOSOPOTASSIQUE (CHROMATE). Prép., 2, 265.

β -MANNIDE. Prép. Propr., 1, 410.

MANNITE. Chal. de combust. et de format., 1, 868. — Action chimique du bacterium aceti, 2, 461.

— (DICHLORHYDRINE DE LA). Prép. Propr. Réduct., 1, 409.

MANNITOSE. Identité avec le lévulose, 2, 372.

MARBRE. Infl. de la températ. sur la vitesse de la réaction du marbre avec certains acides minéraux, 1, 947.

MÉCONINACÉTIQUE (Acide). Prép. Sels, Ethers, 1, 767.

— (Acide Azo-). Prép. Constitut., 2, 578.
 — (Acide Nor-). Prép. Sel de Ba, éther éthylique, 1, 707.
 — (Acide ORTHONITRO-). Prép. Sels et réactions, 1, 708. — Réduct., 2, 578.
 MÉCONINE. Action du cyanure de potassium, 2, 581.
 — (AMIDO-). Prép., 2, 580.
 — (AMIDOPSEUDO-). Prép., 2, 580.
 — (BROMOPSEUDO-). Prép. Propr., 2, 580.
 — (NITROPSEUDO-). Prép. Propr., 2, 580.
 — (PSEUDO-)[ou dioxyméthylphthalide]. Prép. Propr. Constitut., 2, 579. — Oxydat., 2, 580.
 MÉCONIQUE (Acide). Chal. de neutralisat. 1, 161.
 MÉLAMINE (α -NAPHTYL-)tertiaire. Prép., 2, 176.
 — (TÉTRAPHÉNYL-). Prép. Constitut., 2, 668, 668.
 — (TRIPHÉNYL-). Prép. Constitut., 2, 607.
 MÉLAMINES. Constitut., 2, 652.
 MÉLITOSE [ou mélitriose]. Voy. RAFFINOSE.
 MELLIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 162.
 MELLOGÈNE. Divers produits d'oxydat., 1, 594.
 MENTHOL. Combinaisons. avec le cyanate de phényle, 1, 616.
 MERCAPTAN (BENZÉNYLAMIDONAPHTYL-). Prép., 2, 751.
 — (DIACÉTYLAMIDONAPHTYL-). Prép., 2, 752.
 — (ETHÉNYLAMIDONAPHTYL-). Prép. Propr., 2, 751.
 — (ETHYL-). Action sur l'oxysulfure de phényle, 1, 343.
 — ÉTHYLÉNIQUE. Prép., 1, 818. — Combinaisons. avec l'aldéhyde benzoïque et avec l'ac. pyruvique, 2, 150.
 — (MÉTHYL-) PERCHLORÉ. Sa combinaisons. avec l'aniline et la toluidine, 1, 260. — Transform. en violet de Paris, 1, 276.
 — (ORTHOAMIDOPHÉNYL-). Prép. Constitut., 2, 751.
 — (PHÉNYL-). Combinaisons. avec l'acide pyruvique, 1, 580. — Combinaisons. avec l'ac. benzoylformique, 1, 521.
 MERCAPTANS. Combinaisons. avec les aldéhydes et les acétones, 1, 520; 2, 150.
 MERCURE. Distillat. et purificat., 1, 764.
 — (OXYSULFITE DE). Prép. Réactions, 2, 267.
 MÉSACROSIQUE (SULFITE). Prép. Propr., 2, 267.
 — (SULFITE HYPO-). Prép. Propr., 2, 268.

MÉSACONIQUE (Acide). Chal. de neutralisat., 1, 159.
 MÉSIDINE (DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Action de AZO^{H} , 2, 550.
 MÉSITYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Propr., 2, 739.
 MÉTHANE (DIAMIDO-OXAMÉTHYLTRIPSENYL-). Prép., 1, 64.
 — (DIÉTHYLSULFONE-). Prép. Propr., 1, 524.
 — (DIÉTHYLSULFONEDIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 523.
 — (DIÉTHYLSULFONEPROPYLMÉTHYL-). Prép., 1, 523.
 — (DINAPHTYLPHÉNYL-). Prép., 2, 741.
 — (DIPARAXYLYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., 2, 736.
 — (DIPHÉNYL-). Dédoublément du dérivé monobromé par la distillat., 2, 162.
 — (DIPHÉNYLDIPHÉNYL-). Prép., 1, 686.
 — (DIPHÉNYLÈNE) [ou fluorène]. Synth. Propr., 1, 686.
 — (DIPHÉNYLMÉTAXYLYL-). Préparat. Propr., Constitut. Oxydat., 1, 435.
 — (DIPHÉNYLORTHOXYLYL-). Préparat. Constitut. Oxydat., 1, 437.
 — (HEXYLDIPHÉNYL-). Prép. Dér. nitré et amidé, 1, 48. — Prép. Propr., 1, 323.
 — (α -NAPHTYLPHÉNYL-). Prép., 2, 741.
 — (PARAXYLYLPARACYNYLPHÉNYL-). Prép., 2, 740.
 — (PHÉNYLNITRO-). Prép. Propr. Dér. dibromé, 1, 206.
 — (TÉTRAMÉTHYLDICHLORONITROTRI- PHÉNYL-). Prép. Picrate. Leucobase, 2, 559.
 — (TÉTRAMÉTHYLDICHRÉSTYLNITROPHÉ- NYL-). Prép. Picrate. Leucobase, 2, 559.
 — (TRIPARAXYLYL-). Prép., 2, 739.
 — (TRIPHÉNYL-). Nouv. synthèse, 1, 639. — Dérivés divers, 2, 558.
 MÉTHANECARBONIQUE (Acide PARACRÉ- SYLDIPHÉNYL-). Prép., 1, 207.
 — (Acide TRIPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 207.
 MÉTHYLAMINE. Action de ClK sous l'infl. de la pression et de la chaleur, 1, 379. — Action sur les oxydes d'or, 1, 557. — Action de son chlorhydrate sur le phosgène, 1, 769. — Action sur l'ac. citrique, 1, 774; sur l'éther diacéto-succinique, 1, 812.
 — (Di-). Action de la chaleur sur l'azotate, 2, 330.
 — (β -NAPHTYL-). Prép. Sels, 2, 570.
 — (VANADATES DE). Prép. Composit., 2, 652.
 MÉTHYLATE DE POTASSIUM. Prép. Étude calorimétr., 1, 399.
 — DE SODIUM. Action sur quelques bromobenzines, 1, 779.
 MÉTHYLE (SULFOCYANATE DE). Action du chlore, 2, 509.

MÉTHYLÈNE (CHLORURE DE). Action sur le diphenyle, 1, 688.
MÉTHYLÈNEPHTALÉTHIMIDINE. Format., 1, 355.
MÉTHYLÈNEPHTALPHÉNIMIDINE. Format. Propr., 1, 136.
MÉTHYLHEXYLACÉTOXIME. Prép., 1, 614.
MÉTHYLHEXYLCARBONYLE. Prép. Propr., 2, 614.
MÉTHYLÉTOL. Prép., 1, 445. — Condens. avec le chlorure de benzoyle, 2, 308. — Action de CH_3I , 2, 309. — (Benzoyl-). Prép. Propr., 2, 309.
MÉTHYLIQUE (Alcool). Décompos. de sa vapeur par l'étincelle d'induction, 1, 56. Action de HCl gazeux sur un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde, 1, 418. — Action chimique du bacterium aceti sur cet alcool, 2, 460.
MÉTHYLPHÉNYLACÉTOXIME. Action de SO^*H^* , 2, 357.
MÉTHYLPHYRILMÉTHYLCARBONYLE. Prép., 1, 351.
MICA. Analyse de deux micas du gneiss, 1, 119.
MICRO-ORGANISMES. Leurs propriétés biochimiques, 1, 654.
MIMÈSE. Product. artific., 2, 134.
MINÉRAUX. Nouv. procédé d'attaque des minéraux, 1, 370. — Nouv. méthode d'analyse microchimique, 2, 332.
MOLÉCULAIRES (VOLUMES). Voy. VOLUMES MOLÉCULAIRES.
MOLYBDIQUE (Acide). Réactions colorées avec la morphine, la résorcine, la codéine, les naptols, 1, 460.
 — (Acide Phospho-). Formule de structure, 2, 504.
MORPHINE. Produits de dédoublement, 1, 382. — Réactions colorées avec les acides titanique et molybdique, 1, 460.
 — (Oxydi-). Prép. Constitut., 1, 828.
MOUT. Sucrage des moutis, 1, 659.
MUCIQUE (Acide). Dér. divers, 2, 673, 719.
 — (Acide Tétracétyl-). Prép. Propr., 2, 720.
MYDALÉINE, 2, 13.
MYRISTIQUE (Acide). Oxydat. par AzO^*H , 1, 579.
MYRISTIQUE (Alcool). Extract. de la cire d'abeilles, composit., 1, 584.

N

NAPHTALINE (Acéto- α -). Action du chlore, 1, 802.

— (Dichloracéto- α -). Prép. Propr. Action de $\text{Sn} + \text{HCl}$, 1, 802.
 — (Nitro- α -acéto-). Prép. des isomères ortho et para, 1, 280.
 — (Nitro-diaccétyl- α -). Prép., 1, 281.
 — (α -Thio-). Prép., 2, 751.
 — (α -Thiobenzo-). Prép., 2, 751.
NAPHTALINE. Constitut. asymétrique, 1, 419. — Chal. de combust. et de format., 1, 863; 2, 698, 700. — Décomposit. pyrogénée de la naphthaline seule et de son mélange avec l'éthylène, 2, 526.
 — (Dichloro-). Prép., 1, 802; 2, 763.
 — ($\beta\beta$ -Dichloro-). Prép., 2, 421.
 — (Dihydro-). Prép. Propr. Dibromure, 2, 543.
 — (Dinitroso-). Prép. Propr. Constitut., 2, 423.
 — (α, α -Dioxy-). Prép. Propr., 2, 312. — Oxydat., 2, 313.
 — (β -Heptachloro-). Prép., 1, 225.
 — (α -Iodo-). Prép., 1, 138.
 — (β -Nitro-). Nouv. procédé de prépar., 2, 72.
 — (Trichloro-). Purificat. Propr., 1, 441. — Constitut., 1, 442.
 — (β -Trinitro-). Prép., 1, 223.
 — (Sulfo-imido-). Propr. des isomères α, α , β , γ , δ , 2, 402.
 α -NAPHTALINEDIOXIME - α -ÉTHYLIQUE (Éther). Prép., 2, 422.
 α -NAPHTALINE- α -OXIME- β -IMIDE. Prép. Sels. Réactions, 2, 422.
NAPHTALINESULFONIQUE (Acide α , α -Chloro-). Prép. Sels, 1, 721.
 — (Acide β -Chloro-). Chlorure, 2, 421.
NAPHTALINE- β -SULFONIQUE (Acide α -Chloro-). Prép. Sels, 1, 722.
NAPHTALINE- β -SULFONIQUES (Acides Nitro-). Prép. Sels, 1, 343.
NAPHTALINETÉTACARBONIQUE (Acide). Structure, 1, 348.
 — (Dianhydride). Prép., 2, 348.
 — (Diimide). Prép. Propr., 1, 349.
NAPHTALIQUE (Acide). Synthèse, 1, 798.
NAPHTAMIDE. Action de AzO^*H , 1, 537.
 — (Nitro-). Prép. Propr., 1, 537.
 α -NAPHTAMIDOXIME. Prép. Propr. Action de l'anhydride acétique et du chlorure d' α -Naphtyle, 2, 197.
 — (α -NAPHTOYL-). Prép. Propr., 2, 197.
 β -NAPHTAMIDOXIME. Prép. Réactions, 2, 197.
 α - β -NAPHTAZINE [ou naptase de Laurent]. Prép. Propr., 1, 540. — Structure, 2, 201.
NAPHTAZINES (Tolu-). Voy. TOLUENAPHTAZINES.
NAPHTAZINESULFONIQUE (Acide α - β -). Prép., 1, 539.

- (Acide DIPHÉNYLÈNE-). Sels sodique, 1, 538.
- NAPHTÈNE (INDO-). Voy. INDONAPHTÈNE.
- NAPHTÉNYLAMIDOXIMES. Dér. des isomères α et β , 2, 197.
- NAPHTHIONIQUE (Acide). Constitut., 1, 538.
- NAPHTHYDROXAMIQUES (Acides). Prép. Propr. Sels, 2, 420.
- α -NAPHTOBENZYLAMINE (TÉTRAHYDRO-). Prép. Propr., 2, 543.
- β -NAPHTOBENZYLAMINE (TÉTRAHYDRO-). Prép. Propr., 2, 544.
- NAPHTOBENZYLE. Nom donné par *Bamberger* au groupement ($C^{10}H^7.CH^9$). Voy. *Deutsche chem. Ges.*, t. 24, p. 1710 (noté).
- α -NAPHTOIQUE (Acide). Prép., 1, 797.
- Nouv. Synth., 2, 177.
- (Acide AMIPO-). Action du nitrite de potassium, 1, 536.
- (Acide DINITRO-). Séparat. et propr. de deux isomères. Action du sulfhydrate d'ammoniaque, 1, 536.
- Format. et constitut. du troisième isomère, 2, 196. — Constitut. de l'isomère fusible à 235°, 2, 419.
- (Acide MONOBROMOMONONITRO-). Prép., 1, 224.
- (Acide MONONITRO-). Action de AsO_2H , 1, 536.
- (Acide NITRAMIDO-). Prép., 1, 537.
- (Acide OXY-). Prép., 1, 224.
- (Acide α -OXY-). Action de PCl_5 , 2, 755.
- (Acide PÉRIAMIDO-). Prép., 1, 797.
- (Acide TRINITRO-). Prép., 1, 223. — Prép. et Propr. de deux isomères, 1, 537.
- NAPHTOIQUE (Acide α -OXY). Action du chlorure de diazobenzine, Structure, 2, 569.
- (Acide β -OXY-). Dédoublément, 2, 569.
- β -NAPHTOIQUE (Aldéhyde). Prép. Propr., 2, 571.
- NAPHTOQUES (Acides). Dérivés divers, 1, 223, 536; 2, 196.
- α -NAPHTOL. Action de HCl gazeux sur un mélange d' α -naphtol et d'aldéhyde, 1, 419. — Réaction colorée avec l'acide stannique, 1, 460. — Combinaisons avec l'orthodiazotoluène, 2, 568. — Action du chlore, 2, 754.
- (BENZYLIDÈNE-). Prép., 1, 721.
- (DIAMIDO-). Action du brome, 2, 415.
- β -NAPHTOL. Action de HCl gazeux sur un mélange de β -naphtol et d'aldéhyde, 1, 419. — Action de la chaleur sur le β -naphtol éthylique, 1, 426. — Réaction colorée avec l'oxyde d'antimoine, 1, 461. — Combinaisons avec l'orthodiazotoluène, 2, 568.
- (NITROSO-). Emploi dans l'analyse quantitative, 2, 334.
- NAPHTOL (DICHLORO-). Format., 1, 441.
- NAPHTOLS. Réaction colorée avec l'ac. molybdique, 1, 460.
- (NITROSO-). Dérivés divers, 2, 422.
- α -NAPHTOLATE D'ÉTHYLE (β -NITROSO-). Prép., 2, 422.
- β -NAPHTOLATE D'ÉTHYLE (α -NITROSO-). Prép., 2, 422.
- α -NAPHTOLDISULFONIQUE (Acide). Prép. Chlorure, 1, 222.
- β -NAPHTOL- β -DISULFONIQUE (Acide.) Dérivés divers, 1, 441.
- α -NAPHTOLTRISULFONIQUE (Acide.) Prép. Constitut. Chlorure, 1, 222.
- α -NAPHTONITRILE. Action de l'hydroxylamine, 2, 196. — Action du sodium en prés. de l'alcool, 2, 543.
- β -NAPHTONITRILE. Action de l'hydroxylamine, 2, 196; du sodium en prés. de l'alcool, 2, 544.
- NAPHTOQUINOLÉINE (1-MÉTHYL- β -AMIDONAPHTYLHYDRO-). Prép. Propr. Sels, 2, 603.
- α -NAPHTOQUINOLÉINE (DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 601.
- β -NAPHTOQUINOLÉINE (DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 599.
- (MÉTHYL-). Prép. Propr. Picrate, 2, 602.
- β -NAPHTOQUINOLÉINEDISULFONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Sels, 2, 600.
- β -NAPHTOQUINOLÉINEMONOSULFONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Sels, 2, 600.
- (Acide DIMÉTHYLOXY-) Prép. Propr., 2, 601.
- α -NAPHTOQUINONE (BROMAMIDO-). Prép. Propr., 2, 415.
- (BROMOXY-). Prép. Propr., 2, 416.
- (CHLOROXY-). Prép., 2, 754.
- β -NAPHTOQUINONE. Action sur les créétylhydrazines, 1, 622.
- (DIBROMO-). Prép. Propr., 1, 348.
- (DICHLORO-). Prép. Propr. Réactions, 1, 347. — Action des alcalis, 1, 348; 2, 417. — Transformat. en dér. indonaphénique, 2, 418. — Chlorure, 2, 754.
- (MONOBROMO-). Prép. Propr., 1, 348.
- (MONOCHLORO-). Prép. Propr., 1, 347.
- NAPHTOQUINONE (PENTACHLORO-). Prép. Propr., 1, 225.
- (TÉTRACHLOROXY-). Prép. Propr. Anilide, 1, 226.
- α -NAPHTOQUINONOXIMIDE (BROMAMIDO-). Prép. Propr., 2, 415.
- (BROMOXY-). Prép. Propr., 2, 415.
- NAPHTOSTYRILE. Prép., 1, 797. — Dérivés bromés, chlorés et acétylés, 1, 223, 224, 537.

— (AMIDO-). Constitut., 2, 198.
 β-NAPHTHOTHIAMIDE. Prépr. Propr., 2, 570.
 NAPHTYLAMIDE (CITRODI-). Prépr., 1, 774.
 — (CITROTRI-). Prépr. Propr., 1, 774.
 α-NAPHTYLAMINE. Action sur l'acide citrique, 1, 776.
 — (DINITRO-). Prépr. Propr., 1, 532; 2, 195.
 — (ORTHONITRO-). Prépr., 1, 280; 2, 72.
 β-NAPHTYLAMINE. Combinaisons avec le sulfuro, 1, 351. — Action sur l'ac. citrique, 1, 774. — Transform. en β-nitronaphtaline, 2, 541. — Action sur l'orthodiazotoluène, 2, 538. — Réaction sur un mélange de méthylal et d'acétone, 2, 601.
 — (ACÉTOMONOCHLORÉ-). Prépr. Propr., 2, 751.
 — (MONOCHLORÉ-). Prépr., 2, 752.
 — (PHÉNYL-). Dérivés azoïques, 2, 508.
 NAPHTYLAMINE (ACÉTYLOXY-β-DI-). Préparation, 1, 346.
 — (β-DI-). Dédoublément, 1, 531.
 — (OXY-β-DI-). Prépr. Propr., 1, 345.
 — (THIO-β-DI-). Prépr. Propr. Piorate, 1, 344.
 α-NAPHTYLAMINESULFONIQUES (Acides). Leur identité avec l'ac. naphthionique de Piria, 1, 60. — Prépr. Constitut., 1, 252.
 β-NAPHTYLAMINESULFONIQUES (Acides). Prépr. Sels, dér. diazoïque, 1, 443. — Prépr. Sels, dér. diazoïque de l'isomère de Brønner, 2, 421. — Prépr. et séparat. des isomères β-γ, β-β, β-γ, 2, 571. — Prépr. et sels de l'isomère β-δ, 2, 572. — Transform. de l'ac. β-naphtylamine-δ-sulfonique en acide β-naphtol-δ-sulfonique, 2, 573.
 NAPHTYLAMIQUE (Acide CITRODI-). Prépr. Propr., 1, 775.
 NAPHTYLÉNEDIAMINE. Prépr. Sels, 1, 281.
 — (DIACÉTO-α-PARA-). Prépr. Dérivé nitré, 1, 403.
 — (DIPHÉNYL-). Prépr. Propr., 2, 416.
 — (META-α-β-). Prépr., 2, 313.
 — (PARADITOLYL-). Prépr. Propr., 2, 417.
 — (PHÉNYLORTHO-). Prépr. Propr., 2, 576.
 α-NAPHTYLÉNÉPHÉNYLÈNECARBONYLE (OXYDE DE). Prépr., 1, 720.
 β-NAPHTYLÉNÉPHÉNYLÈNECARBONYLE (OXYDE DE). Prépr., 1, 720.
 β-NAPHTYLÉTHYLNITROSAMINE. Action de HCl en solution alcoolique, 2, 412.
 NAPHTYLHYDRAZINE. Prépr. Propr. Sels des isomères α et β, 1, 225, 227. — Action de l'ac. azoteux, 1, 227.

— (ACÉTONE-α-). Prépr., 1, 227.
 — (ACÉTONE-β-). Propr., 1, 613.
 — (ETHYLIDÈNE-β-). Propr., 1, 613.
 NAPHTYLINE (β-FURFURO-). Prépr. Propr., 1, 351.
 NAPHTYLMÉTHYL-CARBONYLE (ou acé-naphtone). Prépr. Action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, du brome, 1, 418, 442. — Oxydat., 1, 443.
 β-NAPHTYLMÉTHYLIQUE (Alcool). Prépr. Propr., 2, 570.
 α-NAPHTYLPHÉNYL-CARBONYLE. Action de SO²H², du brome, réduction, 1, 541. — Prépr., réduct., 2, 741.
 NARCÉINE. Réaction caractéristique, 2, 605.
 NARINGÉNINE. Propr. Dédoublément par la soude, 2, 449. — Constitution, 2, 450.
 NARINGÉNIQUE (Acide). Propr., 2, 449.
 — (Acide MÉTHYL-). Prépr. Oxydat., 2, 450.
 NARINGINE. Densité des mat. sucrées de la naringine et de l'hespéridine, 2, 368. — Propr. de la naringine, 2, 449.
 NEURIDINE. Origine putréfactive, 2, 12.
 NICKEL. Poids atomique, 1, 185.
 — (ANTIMONIURE DE). Product. accidentelle à l'état cristallisé, 1, 190.
 — (CARBURE DE). Prépr. Composition, 1, 398.
 — (VANADATES DE). Prépr., 2, 651.
 NICOTIANIQUE (Acide DICHLORO-). Prépr. Propr. Ether éthylique, 1, 637.
 — (Acide MONOCHLOROXY-). Prépr. Propr. Sels, 1, 627.
 NICOTINE. Hydrogénation, 1, 364.
 — (HEXAHYDRO-). Prépr. Propr. Sels doubles, dérivés diacétyl et dinitrosé, 1, 365.
 NIOBIQUE (Acide). Réaction colorée avec la codeïne, 1, 460. — Prépr. de l'acide pur au moyen de la fergusonite, 2, 498.
 NITRANILIQUE (Acide). Sa constitution. (Hantzsch), 1, 135; (Nietzki), 2, 148. — Format., 2, 424.
 NITRILES AROMATIQUES. Format. d'amines primaires par la réduction des nitriles au moyen du sodium et de l'alcool, 2, 542.
 NITROÉTHANE. Action des alcalis faibles, 1, 166. — Nouv. mode de prépar., 1, 169.
 — (ACÉTOPARATOLUIDE-DIAZO-), 1, 608.
 NITROSAMINES. Prépr. et réactions, 1, 334. — Transform. en combinaisons paranitrosées, 2, 412.
 NITROSÉES (Bases). Constitut., 2, 413.
 NOIR POUR LAINE. Prépr. Constitut. Décomposit., 1, 976.
 NOMENCLATURE : des dérivés isopliques, 1, 609; des dér. du pyrrol,

1, 638. — Modificat. de la nomenclature des dér. de substitut. du thiophène, **1, 907.** — Nomenclature de la série de la quinoxaline, **2, 200.**
NONYLE (Iodure de). Prép., **1, 57.**
NONLIQUE NORMAL PRIMAIRE (Alcool). Prép., **1, 57.**
NORMÉCONINACÉTIQUE (Acide). Prép. Sels, éther éthylique, **1, 707.**

O

OCTYLE (DICHLORACÉTATE D'). Prép. Prop., **1, 960.**
 — (**MONOCHLORACÉTATE D').** Prép. Prop., **1, 960.**
 — (**TRICHLORACÉTATE D').** Prop., **1, 960.**
OENANTHYLALDOXIME. Transform. en heptylamine, **2, 519.**
OENANTHYLAMINE. Nouv. mode de prépar., **1, 691.**
OENANTHYLE (CHLORURE D'). Action sur la diméthylaniline en prés. de chlorure de zinc, **1, 44.**
OENANTHYLIDÈNE (OXYDE D'ÉTHYLÈNE). Prép. Prop., **2, 537.**
OENANTHYLINE (GLYOXAL). Prép. Prop. Sels, **2, 657.**
 — (**OXALÉTHYL).** Prép. Prop. Chloroplatinate, **2, 658.**
 — (**OXALMÉTHYL).** Prép. Prop. Chloroplatinate, iodométhylate, **2, 658.**
 — (**OXALPROPYL).** Prép. Chloroplatinate, **2, 658.**
OENANTHYLIQUE (ACIDE). Extract. de l'essence de résine, **2, 363.**
OENANTHYLIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec la diméthylaniline en prés. de $ZnCl^2$, **1, 42**; avec l'éthylénaniline, **2, 189, 729.** — Action sur le glycol, **2, 337**; sur le sulfo-cyanate d'ammonium, **2, 382.**
OLÉIQUES (Acides) siccatifs, **2, 367.**
 — Acides des huiles de pavot et de noix, **2, 515.** — Oxydat. Action du brome, **2, 516.**
OLIVE. Voy. HUILE D'OLIVE.
OMBELLIFÈRE (DIBROMÉTHYL). Prép., **1, 718.**
 — (**DIBROMOMÉTHYL).** Prép. Prop., **1, 718.**
 — (**ÉTHYL).** Prép. Prop., **1, 715.**
 — (**MONOBROMOMÉTHYL).** Prép. Prop., **1, 717.**
 — (**MONOBROMOMÉTHYL).** Prép. Prop., **1, 716.**
OMBELLIFÈRE (Acide Diéthyl). Prép. et propr. des isomères α et β , **1, 715.**

— (**Acide DIMÉTHYL).** Prép. Sel de Ba, **1, 714.**
OPIANIQUE (Acide). Dérivés divers, **1, 704.** — Formules de constitut., **2, 429.** — Ethers, **2, 579.**
 — (**Acide ACÉTYL).** Prép. Prop., **1, 708.**
 — (**Acide ACÉTYLAZO).** Prop., **1, 706.**
 — Prép., **1, 713.**
 — (**Acide ACÉTYLNITRO).** Prép., **1, 708.**
 — (**Acide AMIDO).** Prép. Réactions, **2, 577.**
 — (**Acide ANILIDO).** Prép., **1, 705.** — Dérivé nitré, **1, 706.**
 — (**Acide AZO).** Action de la phénylhydrazine, **1, 704.** — Constitut., **1, 709, 712.** — Formules de ce prétendu acide et de deux composés isomériques, **2, 429.** — Prép. Sel d'argent, éther éthylique, **2, 578.**
 — (**Acide NITRO).** Constitut. Transform. en un dérivé de l'indigo, **2, 430.**
 — (**Acide NITROSO).** Prép. Prop., **2, 577.**
 — (**Acide NORMÉTHYLAZO).** Prép. Réactions, **1, 711.**
 — (**Acide NORMÉTHYLNITRO).** Prép. Dér. divers, **1, 710.**
 — (**Acide PROPIONYL).** Prop., **1, 706.**
OPIANIQUE (Anhydride). Prép., **1, 706.**
OPIANOXIMIQUE (Acide NORMÉTHYLNITRO). Prép. Prop., **1, 712.**
OPIANOXIMIQUE (Anhydride). Conversion en son isomère, l'hémipinimide, **1, 713.**
OPIAURINE. Prép. Prop., **2, 604.**
OPIAZIDE (NORMÉTHYLAZIDO). Prép., **1, 712.**
 — (**NORMÉTHYLNITRO**) [ou phénylhydrazide norméthylnitroopianique]. Prép. Prop. Sel de K, **1, 711.**
OPIUM. Dosage. Extract. précipitat. filtrat. et purifié. de la morphine, **2, 336, 337.** — Nouv. méthode de séparat. des alcaloïdes de l'opium, **2, 604.**
OR. Poids atomique, **1, 558.**
OR FULMINANT. Combinaisons azotées de l'or, **1, 556.**
OR (Oxydes d'). Exist. et composés des divers oxydes de l'or, **1, 115, 558.**
ORANGÉ MONOÉTHYLÉ. Prép., **2, 562.**
 — **MONOÉTHYLÉ.** Prép., **2, 561.**
ORCINE. Synth. au moyen de l'acétone-dicarbonat d'éthyle, **1, 518.**
 — (**DINITROSO).** Action du chlorhydrate d'hydroxylamine, **2, 545.**
 β -**ORCINE.** Synth., **1, 788.** — Identité avec la paraxylorcline, **1, 790.**
ORGANISME ANIMAL. Transform. de l'euxanthone dans l'organisme, **1, 720**; des aldéhydes nitrobenzoïques, **2, 458.** — Analyse des subst. azotées de l'organisme, **2, 459.**

OSAZONE. Définition de ces combinaisons, 2, 355.

OXALIQUE (Acide). Sa format. dans les végétaux, 1, 24. — Relation entre sa format. et celle des principes albuminoïdes dans les végétaux, 1, 28. — Dissociat. de l'acide hydraté, 2, 112. — Eau de cristall. de l'ac. oxalique, 2, 771, 777.

— (Acide DIALLYL-). Prép. Propr. Sels, réactions diverses, 1, 582.

OXALIQUE (Ether). Combinais. avec les éthers acétique et phénylacétique sous l'infl. du sodium, 2, 143. — Action sur un mélange d'iodure d'allyle, d'iodure d'éthyle et de zinc, 2, 352. — Action sur l'éther chloracétique et le zinc, 2, 352. — Action sur la résorcine, 2, 736.

— (Ether DIÉTHYL-). Format., 2, 352.

OXALIQUE (IMIDE). Prép. Réactions, 1, 960.

OXAMIDE. Décomposit. par HCl, MgO, 1, 843.

OXYDES. Action du tétrachlorure de carbone, 2, 174.

OXYGÈNE. Dosage de l'oxygène absorbé dans la respiration, 1, 371; 2, 82. — Action du Pt ou du Pd sur l'oxygène chargé d'ammoniaque, 2, 127. — Richesse en oxygène de l'air atmosphérique, 2, 135. — Dosage pratique de l'oxygène dans les mélanges gazeux, 2, 244. — Prépar. au moyen de l'appareil de Kipp, 2, 494. — Teneur en oxygène de l'air atmosphérique, 2, 504.

— ACTIF. Voy. OZONE.

OXYSULFOTUNGSTATES. Prép., 1, 191.

OZONE. Format. d'ozone dans les feuilles de papier, 1, 387. — Réactifs très sensibles de l'ozone, 1, 389. — Sa recherche au moyen du papier à la tétraméthylparaphénylènediamine, 1, 555. — Sa relation avec l'électricité atmosphér. et la format. des nuages, 1, 556.

P

PAILLE. Blanchiment, 1, 474.

PALLADIUM. Action sur l'oxygène chargé d'ammoniaque, 2, 127.

PANICOL. Prép. Propr., 2, 519.

PAPAVÉRALDINE. Divers sels, 1, 732.

— Fusion avec KOH, 1, 733. — Nouv. formule de constitut., 2, 158.

PAPAVÉRALDOXIME. Prép. Propr., 1, 732.

PAPAVÉRINE. Prép. de quelques sels, 1, 732. — Nouv. formule de constitut., 2, 158.

— (TÉTRAHYDRO-). Prép. Sels, 1, 733.

PAPIER. Adulteration du papier à filtrer, 1, 242, 260. — Format. d'ozone dans les feuilles de papier, 1, 387. — Dosage de la râpure de bois dans le papier, 2, 76.

PARABANIQUE (Acide DIPHÉNYL-). Prép., 2, 560.

PARACONIQUES (Acides NITROPHÉNYL-). Prép. Propr. Réactions des isomères méta et para, 2, 414.

PARAFFINES. Prépar. de quelques paraffines normales élevées, 1, 57.

PARAGALACTINE. Extract. Composit., 2, 280.

PARALDÉHYDE. Action sur le pyrrrol, 1, 643; sur la quinaldine, 2, 768.

PARAXYLYLÉTHYLCARBONYLE. Prép. Propr. Oxydat., 1, 416.

PARVOLINE [ou diméthyl- γ -éthylpyridine]. Oxydat. par MnO_4K , 1, 827.

— Extract. des produits de la putréfact. Propr., 2, 11. — Synth., 2, 204.

PENTADÉCYLIQUE (Acide). Format. 2, 359.

PENTADÉCYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Propr., 1, 321.

PENTAMÉTHYLÈNKDIAMINE. Prép. Propr. Sels, 1, 232. — Identité avec la cadavérine, 1, 654; 2, 603.

PENTHIÉNONE (β -MÉTHYLACÉTO-). Prép. Propr. Action de l'hydroxylamine, 1, 824.

PENTHOPHÈNE. Structure, 1, 822.

— (β -MÉTHYL-). Prép., 1, 823. — Propr. Réactions, 1, 824.

PENTYLAMINE. Prép. Propr. Sels, 1, 691.

γ -PENTYLÈNGLYCOL. Prép. Propr. Monobromhydrine, 1, 774.

PÉRIODICITÉ (Loi de). Mode de démonstration, 1, 884.

PERMANGANATES. Combinais. avec l'ammoniaque, 1, 391. — Permanganates lutécobaltiques, 2, 240.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE. Voy. EAU OXYGÉNÉE.

PÉTROLE. Hydrocarbures arom. du pétrole du Caucase, 1, 465. — Prés. d'alcaloïdes dans le pétrole de Galicie, 2, 603. — Constitution des carbures C_nH_{2n} du pétrole du Caucase, 2, 723.

PHÉNACÉTURIQUE (Acide). Synth. Ether éthylique, 1, 911.

PHÉNACTYLACÉTIQUE (Acide DI-). Prép. Sels. Action de la phénylhydrazine, 1, 791.

PHÉNANTHÈRE. Chai. de combust. et de format., 1, 804.

PHÉNANTHÈREQUINONE. Action sur l'éthylènediamine, 1, 64. — Action de la lumière solaire, 1, 257.

PHÉNAZINE. Format. pyrogénée, 1, 360. — Prép. Prop. Structure, 1, 367. — Son rôle comme subst. mère de mat. colorantes, 1, 703.

— (MÉTHYL-). Prép. Prop. Sels, 1, 444. — Son rôle comme noyau fondamental de mat. color., 1, 703.

— (NAPHTO-). Prép. Prop., 1, 975; 2, 566.

PHÉNAZOKINE. Prép. et propr. de ce nouv. chromogène, 2, 328.

PHÉNÉTHOL. Dédoublément par la chaleur, 1, 426.

PHÉNOL. Transform. en aniline et en diphenylamine, 1, 417. — Action de HCl gazeux sur un mélange de phénol et d'aldéhyde, 1, 419. — Réaction colorée avec l'oxyde de bismuth, 1, 461. — Châl. de combust. et de format., 1, 866; 2, 701.

— (ACÉTYLISOPROPYL-). Prép. Prop., 2, 305.

— (BENZOYL MÉTANITRO-). Prép. Prop. Dérivé nitré, transform. en trinitro-résorcine, 1, 340.

— (CARBONYLORTHOAMIDO-). Constitut., 2, 386.

— (CHLOROBENZINE-AZO-). Prép., 2, 355.

— (DICHLOROPARAMIDO-). Prép. Prop. Sels, 1, 507.

— (DICHLOROPARANITRO-). Prép. Prop. Dér. salins, 1, 507.

— (DIMÉTHYLAMIDOTHIO-). Prép., 1, 427.

— (ÉTHYLISOPROPYL-). Prop., 2, 305.

— (HÉXADÉCYL-). Prép. Prop., 1, 323.

— (ISOBUTYL-). Dédoublément par la chaleur, 1, 426.

— (MÉTHYLISOPROPYL-). Prép. Prop., 2, 305.

— (MONOBROMO-). Quatrième isomère de Fittica, 1, 199. — Prép. de cet isomère, 1, 323.

— (NITRO-). Action de la phénylhydrazine sur les isomères ortho et para, 2, 407. — Action du paranitrophénolate de sodium sur l'éther chloracétylacétique, 2, 432.

— (NITROBENZOXLDINITRO-). Prép. Prop., 1, 340.

— (OCTADÉCYL-). Prép. Prop., 1, 323.

— (ORTHOAMIDO-). Action sur l'éther imidocarbonique, 1, 329; sur la pyrocatechine, 2, 328. — Prépar., 2, 407. — Action du chlorure de chloracétyle, 2, 540.

— (ORTHOCHLOROPARAMIDO-). Prép. Sels, 1, 507.

— (ORTHOCHLOROPARANITRO-). Prép. Prop., 1, 506.

— (ORTHODIMÉTHYLPIRYRYL-). Prép. Prop. Constitut., 1, 450.

— (ORTHO-ISOPROPYL-). Prép. Dérivés divers, 2, 305, 308. — Ethers phosphoriques, 2, 307.

— (OXYMÉTHÉNYLAMIDO-). Prép., 1, 329.

— Constitut., 1, 968.

— (PARADIAZOCHLOROBROMO-). Prép. Prop. Sels, 1, 509.

— (THIOCARBONYLORTHOAMIDO-). Constitut., 2, 387.

PHÉNOLS. Action sur les aldéhydes, 1, 4, 720. — Action du chlore, 2, 754.

— (ETHERS DES). Action d'une température élevée, 1, 425.

PHÉNOLDICARBONIQUE (Acide ORTHO-ISOPROPYL-). Prép. Prop., 2, 307.

PHÉNOLMONOCARBONIQUE (Acide ORTHO-ISOPROPYL-). Prép. prop. Sels, 2, 306.

PHÉNOLSULFONIQUE (Acide CHLORAMIDO-). Prép. Prop. sels, 1, 508.

— (Acide CHLORODIAZO-). Prép. Prop. sels, 1, 509.

— (Acide PARA-). Prop. Dér. bromés, 1, 517.

PHÉNOLSULFONIQUE (Anhydride). Prép. Prop., 2, 225.

PHÉNOLSULFURIQUE (Acide PARA-). Prép. sel de K, 1, 880. — Châl. de neutralisat. de l'acide et de ses dérivés bromés, 1, 882.

PHÉNOXYACÉTIQUE (Acide). Action de PCl_5 , 2, 362.

— (Acide MÉTALDÉHYDO-). Prép. Prop., 1, 968.

— (Acide ORTHOACRYLALDÉHYDO-). Prép., 1, 970.

— (Acide ORTHOACRYLMÉTHYLACÉTONE-). 1, 970.

— (Acide ORTHOALDOXIME-). Prép., 1, 971.

— (Acide PARALDÉHYDO-). Prép. Prop., 1, 968.

PHÉNOXYACÉTIQUEMÉTACARBONIQUE (Acide). Prép., 1, 970.

PHÉNOXYCÉTIQUEPARACARBONIQUE (Acide). Prép., 1, 969. — Action de la phénylhydrazine, 1, 970.

PHÉNYLACÉTIQUE (Acide DIOXY-). Prép. Prop. Sels. Transform. en orcine, 1, 519.

— (Acide DISULFOPHÉNYL-). Prép. Prop., 1, 521.

PHÉNYLACÉTIQUE (Anhydride). Prép. Prop., 2, 527.

— (Anhydride ORTHOAMIDOOXY-). Prép. Prop., 2, 746.

PHÉNYLACÉTIQUE (CHLORURE). Prép. Prop., 2, 527.

PHÉNYLACÉTIQUE-ORTHO-CARBONIQUE (Acide). Prép. Sels, dérivé éthylique, anhydride, 1, 198.

PHÉNYLACÉTODICARBONATE D'ÉTHYLE (DIOXY-). Prép. Prop., 1, 518.

PHÉNYLAMINE (Di-). Condensat. avec l'aldéhyde parachlorobenzoinique, 1,

258. — Format. au moyen du phénol, 1, 417. — Action sur l'ac. phthalylaspartique, 1, 598.
 — (PARANITROSODI-). Propr., 1, 335.
 — (THIODI-). Transform. en carbazol, 2, 449.
 — (TRI-) Action de COCl_2 , 1, 253.
 — (TRIAMIDOTRI-). Sels, réactions, dérivé hexaméthylé, 1, 253.
 PHÉNYLANTIMONIQUES (Combinaisons DI-). Prépr., 1, 221.
 PHÉNYLARSINE (HYDRATE DE TRI-). Prépr., 1, 213.
 — (NITRATE D'OXYDE DE TRI-). Prépr., 1, 214.
 — (OXYDE DE TRINITROTRI-). Prépr., 1, 214.
 — (TRIAMIDOTRI-). Prépr. Sels, dérivés acétylé et bromé, 1, 214.
 PHÉNYLE (CYANATE DE). Voy. BENZONITRILE.
 — (ISOSULFOCYANATE DE). Produits d'addition, 2, 735.
 — (NITRO-). Benzates et nitrobenzates et leurs produits de décomposition, 1, 697.
 — (OXYSULFURE DE). Action de l'éthylmercaptan, 1, 243.
 — (PARACÉLÉSYLSULFONATE DE). Prépr. Propr., 1, 694.
 — (SÉLÉNOCTYNE DE). Prépr. Propr., 1, 332.
 — (SULPHYDRATE DE). Voy. MERCAPTAN (PHÉNYL-).
 — (THIOBENZÉNESULFONATE DE). Action de K_2S , 1, 841.
 PHÉNYLÈNECHLOROXYLACÉTYLÈNECARBONYLE. Prépr. Propr. Action de PCl_5 , 2, 410.
 m-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action de CS_2 , 1, 65. — Action sur l'acétophénon-acétoacétate d'éthyle, 1, 810. — Action de l'acide azoteux, 1, 874.
 — (DIÉTHYL-). Propr., 1, 432.
 — (DINITRO-). Prépr. Réduc., 2, 147.
 — (DINITRODIACÉTYL-). Prépr. Propr., 2, 146.
 — (MONOÉTHYL-). Propr., 1, 431.
 o-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action de l'éther imidocarbonique, 1, 328. — Action sur le glucose, 2, 142.
 — (ÉTHOXYMÉTHYL-). Prépr., 1, 328.
 — (ÉTHYLENE-). Prépr. Propr. Sels, oxydat., 2, 329.
 p-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action de l'ac. azoteux, 1, 874. — Oxydat. d'un mélange de diamine et d'aniline, 2, 339.
 — (DIMÉTHYL-). Emploi pour le dosage colorimétrique, du ligneux, 2, 77.
 — (ÉTHYL-). Prépr. Propr., 1, 211; 2, 408. — Prépr. du sulfate, 2, 562.
 — (MONOMÉTHYL-) [ou amidométhylaniline]. Prépr., 2, 562.

— (TÉTRAMÉTHYL-). Excellent réactif de l'ozone, 1, 339, 535. — Emploi pour apprécier le pouvoir oxydant des liquides de l'organisme, 2, 77.
 PHÉNYLÈNEBROMODICHLORÉTHYLÈNECARBONYLE. Propr., 2, 754.
 PHÉNYLÈNEDICHLORACÉTYLÈNECARBONYLE. Prépr. Constitut. Action sur l'hydroxylamine, la méthylamine, la diméthylamine, l'aniline, 2, 418. — Dérivés chlorés et bromés, 2, 753.
 PHÉNYLÈNETÉTRACHLORÉTHYLÈNECARBONYLE. Propr., 2, 753.
 PHÉNYLÉTHYLARBONYLE [ou propiophénone]. Prépr. Action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, du brome, 1, 415.
 PHÉNYLGOLYCOLIQUE (Acide). Voy. GLYCOLIQUE (Acide PHÉNYL-).
 PHÉNYLDRAZIDE (ACÉTONEBENZOYL-). Propr., 2, 732.
 — (ACÉTOPHÉNONEBENZOYL-). Prépr. Propr., 2, 732.
 — AMIDOHÉMINIQUE. Prépr., 1, 704.
 — AMIDO-OPIANIQUE. Prépr., 1, 704.
 — (BENZYLIDÈNEBENZOYL-). Prépr. Propr., 2, 732.
 — ÉTHYLOXALIQUE. Propr., 1, 615.
 — NORMÉTHYLNITROOPIANIQUE. Prépr. Sel de K , 1, 704, 711.
 — PHÉNYLACÉTIQUE. Propr., 1, 615.
 — (TÉTRAMÉTHYLDIAMIDOBENZOPHÉNONE). Prépr. Propr., Réactions, 2, 548.
 PHÉNYLHYDRAZINAMIDOOXALACÉTIQUE (Acide). Prépr. Propr. Anhydride, 2, 297.
 PHÉNYLHYDRAZINE. Action sur la bromacétophénone, 1, 211. — Combinaisons avec la benzophénone, la benzoin, le benzyle, le glyoxal, les aldéhydes nitrobenzoïques et le chlorure de phthalyle, 1, 312. — Sa distillat. dans le vide, 1, 603. — Combinaisons avec divers acides, 1, 615. — Combinaisons avec l'isodulcitol, 1, 760. — Action sur les lactones, 1, 965. — Combinaisons avec le carvol, 2, 192; avec les sucres, 2, 369. — Action sur les nitrophénols, 2, 407. — Dérivés phthaliques, 2, 532. — Dérivés succiniques et maléiques, 2, 535.
 — (ACÉTONEMÉTHYL-). Propr. Prépr., 1, 610.
 — (ACÉTOPHÉNONEMÉTHYL-). Propr., 1, 610.
 — (BENZILE-). Prépr. Propr., 1, 615.
 — (BENZOINE-). Propr., 1, 212.
 — (BENZOPHÉNONE-). Prépr., 1, 211.
 — (α -BENZOYL-). Prépr. Propr., 1, 794. — Sels, 2, 731.
 — (α -BENZOYL- β -ACÉTYL-). Prépr. Propr., 2, 731.
 — (BENZYLE-). Prépr., 1, 212.

- (CAMPHO-). Prép. Propr., 1, 71.
- (CINNAMYL-). Prép. Propr. Action de la chal., 2, 202.
- (DEXTROSE-). Prép., Propr., 2, 370.
- (DIACÉTYL-). Prép., 1, 795.
- (DIBENZOL-). Prép. Propr., 1, 79.
- (GALACTOSE-). Prép. Propr., 2, 371.
- (GLYOXALDI-). Prép. Propr. Sels, 1, 212.
- (α -MALÉYL-). Prép. Propr., 2, 535.
- (MÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 609.
- Condensat. avec le lévulate d'éthyle et avec l'aldéhyde propionique, 1, 611. — Action sur l'éther diacétosuccinique, 1, 813.
- (MONOACÉTYL-). Prép., 1, 795.
- (NITROBENZYLIDÈNE-). Prép., 1, 212.
- (NORMÉTHYLNITROPIANYL-). Prép. Propr., 1, 711.
- (α -PHTALYL-). Prép. Propr., 1, 212.
- Dérivés phénylé, benzoylé, nitrosé, nitrés, 2, 533.
- (β -PHTALYL-). Prép. Propr. Dérivés argentique, éthylique, benzoïque, 2, 534.
- (PROPYLIDÈNE-). Prép. Propr., 1, 611.
- (SODIUM-). Prép. Propr., 1, 702. — Action du chlorure d'acétyle, 1, 795.
- (α -SUCCINYL-). Prép. Propr. Dér. nitrosé, 2, 535.
- PHÉNYLIQUE (Éther DIPHÉNYLSULFONE-). Prép. Propr. Action de l'amalgame de sodium, 2, 198.
- PHÉNYL- α -NITROSAMINE. Action de HCl en solut. alcoolique, 2, 412.
- PHÉNYLPARACRÉSYLE (DISULFURE DE). Prép. Propr., 1, 342.
- PHÉNYLPROPIOLIQUE (Acide MÉTAMÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 531.
- PHÉNYLPYRIDILCARBONYLE. Format. Réactions, 2, 326.
- PHÉNYLSTIBINE (Tri-). Prép. Propr., 1, 219. — Dér. divers, 1, 220.
- PHÉNYLSTIBIQUE (Acide Di-). Prép. Propr., 1, 221.
- PHÉNYLSULFINE-ACÉTIQUE (Acide). Se non-existence, 1, 341.
- PHÉNYLSULFONATE DE PHÉNYLE. Prép. Propr., 1, 693.
- PHÉNYLSULFONIQUE (Acide FLUO-). Prép., 1, 619.
- PHLOROGLUCINE. Point de fusion, 1, 519.
- PHLOROGLUCINETRICARBONATE D'ÉTHYLE. Format, 1, 581.
- PHOSGÈNE. Voy. CARBONYLE (CHLORURE DE).
- PHOSPHATES. Valeur comme engrais des phosphates rétrogradés, 1, 312, 370. — Phosphates d'argent et phosphates bimétalliques, 1, 392. — Phosphate tétracalcique des scories de déphosphoration des fontes, 1, 464. — Phosphates de baryte, 1, 547. — Recherches sur les phosphates (*Berthelot*), 1, 853.
- PHOSPHOMOLYBDIQUE (Acide). Formule de structure, 2, 504.
- PHOSPHORE. Dosage colorimétrique dans les fontes et les aciers, 1, 735, 745. — Densité de vap. au rouge blanc, 2, 490.
- (PEROXYDE DE) [ou anhydride hypophosphorique]. Conditions de sa format., 2, 254.
- PHOSPHORESCENCE. Subst. développant la phosphorescence du sulfure de calcium, 1, 482, 738.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Son emploi pour la séparat. des toluidines ortho et para, 1, 783. — Combinais. avec la silice, 1, 352.
- (Acide MONOPROPYL-). Prép. Sel de Ba, 2, 111.
- PHOSPHORIQUE (Anhydride). Combinais. avec l'anhydride sulfurique, 1, 335.
- PHOSPHORIQUE (Éther TRIPROPYL-). Prép. Propr., 2, 112.
- PHOSPHORIQUES (Acides THYMYL-). Prép. Chlorures, 1, 65.
- PHOSPHORIQUES (Éthers). Prép. des sels et leur oxydat., 2, 537.
- PHOSPHOTUNGSTIQUE (Acide). Procédé simple de prép., 2, 257. — Acides A, B, C et leur séparat., 2, 502. — Formule de structure et méthode d'analyse, 2, 504.
- PHTALAMIQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 272.
- PHTALATE D'ÉTHYLE (CHLORURE DU). Prép. 2, 294. — Action sur le sodomalonate d'éthyle, 2, 295.
- PHTALÉINE (α -NAPHTHYLAMINE-). Prép. Réactions, 1, 68.
- PHTALÉTHIMIDYLACÉTIQUE (Acide). Format. Propr., 1, 135.
- PHTALIDE. Action du cyanure de potassium, 1, 197. — Combin. avec la phénylhydrazine, 1, 519. — Action sur l'oxylate d'éthyle, 2, 659.
- (DIOXYMÉTHYL-). Voy. MÉCONINE (PSEUDO-).
- (MÉSITYL-). Prép., 1, 206.
- (MÉTAXYLYL-). Prép., 1, 206.
- (β -OXY-). Prép., 1, 535.
- (PARACRÉSYL-). Prép. Propr., 1, 206.
- (PHÉNYL-). Combinais. avec la benzine, 1, 207.
- PHTALIMIDE. Prép. Dér. acétylé, 1, 273.
- (β -CHLORO-). Propr., 1, 535.
- (DIMÉTHYLHOMO-). Action de POCl₃, 2, 325.
- (HOMOORTHO-). Dérivés di- et triméthylé, 1, 132. — Leur constitut., 2, 189.
- (β -OXY-). Prép., 1, 535.
- o-PHTALIQUE (Acide). Action des sulfocyanates de Am et de K, 1, 273.

- PHTALIQUE** (Acide BENZOYLPHÉNYLHYDRAZINE-). Prép., 2, 535.
- (Acide β -BROMO-). Prép. Propr., 2, 529.
- (Acide β -CHLORO-). Prép. Propr. Ethers méthylrique et éthylique, 1, 535.
- (Acide β -OXY-). Prép. Ether méthylrique et réactions, 1, 535.
- (Acide PHÉNYLHYDRAZINE-). Prép. Propr., 2, 532.
- (Acide β -SULFO-). Prép. Propr., 1, 532. — Sels, chlorure, 1, 533. — Action de PCl_5 , 1, 534.
- (TÉTRACHLORO-). Prép., 1, 226.
- PHTALIQUE** (ANHYDRIDE). Action de PCl_5 , 1, 527. — Action sur les C-méthylpyrrole, 1, 640.
- PHTALIQUE** (TRICHLORURE SULFO-). Prép. Action de PCl_5 , 1, 534.
- PHTALIQUE** (Alcool). Action de SO_4H_2 , 1, 250.
- PHTALIQUE** (Aldéhyde Iso-). Action de l'hydroxylamine, 1, 967; 2, 736.
- (Aldéhyde Ortho-). Action de l'hydroxylamine, 1, 967.
- PHTALIQUE** (Amide PHÉNYLHYDRAZINE-). Prép. Propr., 2, 534.
- PHTALIQUE** (Ether). Combinaisons avec l'éther acétique sous l'infl. du sodium, 2, 145.
- PHTALOPHÉNONE** (Iso-) [ou métaphénylènediphénylcarbonyle]. Action de l'hydroxylamine, 1, 131. — Prép. Constitut., 2, 387.
- (Téré-) [ou paraphénylènediphénylcarbonyle]. Action de l'hydroxylamine, 1, 131. — Prép. Constitut., 2, 387.
- PHLALYLACÉTIQUE** (Acide). Action des amines, 1, 135. — Prép., 1, 698.
- PHTALYLDIAMIDE**. Format., 1, 273.
- PHTALYLDIPHÉNYLHYDRAZINE**. Prép. Propr., 2, 534.
- PHTALYLE** (CHLORURE DE β -CHLORO-). Prép. Propr., 1, 535.
- PHYTOCHIMIQUES** (Recherches). Voy. VÉGÉTAUX.
- PICOLINE** (TÉTRAHYDRO-). Format., 1, 355.
- α -PICOLINE. Transform. en α -allylpyridine, 1, 352. — Action du chloral, 2, 762.
- PICOLINEDICARBONIQUE** (Acide). Prép. Sels, 1, 822. — Identité avec l'acide uvitonique, 1, 823.
- PICOLIQUE** (Acide). Réactions diverses, 1, 626.
- (Acide β -BENZOYL-) Format. Réactions, 2, 323.
- (Acide α -DIMÉTHYL-). Format., 1, 827.
- (Acide MÉTHYLÉTHYL-) Format., 1, 827.
- (Acide MONOCHLORO-). Prép. Propr. Sels, 1, 626.
- (Acide MONOCHLOROXY-). Prép. Propr., 1, 626.
- PILES**. Pile à électrodes de charbon (sans métaux); sa théorie, 1, 85. — Appareil de démonstration du principe des piles à courant constant, 1, 108.
- PILOCARPIDINE**. Format. Dér. salins, 2, 221. — Transform. en pilocarpine, 2, 233, 609.
- PILOCARPINE**. Constitut., 2, 219, 609. — Transform. en pilocarpidine, 2, 222. — Dédoublément, 2, 223, 609. — Synthèse, 2, 232. — Propr. physiologiques, 2, 234.
- PILOCARPIQUE** (Acide). Dér. salins, 2, 221.
- PINACOLINE** (α -NAPHTYLPHÉNYL- β -). Prép., 2, 741.
- (PARAXYLPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 738.
- PINACONE** (PYRRYL-MÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 641.
- α -PIPÉCOLÉINE. Voy. PIPÉRIDÉINE (α -MÉTHYL-).
- PIPERHYDRIQUE** (Acide DIOXY-) Prép., 2, 396. — Constitut., 2, 397.
- PIPERIDÉINE** (α -ÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 764.
- (α -ISOPROPYL-). Prép., 2, 764.
- (α -MÉTHYL-). [ou α -pipécoléine]. Prép. Propr., 2, 763.
- PIPÉRIDÉIQUES** (Combinaisons) [ou tétrahydropyridiques], 2, 763.
- PIPÉRIDIDE** (ACÉTAMIDOBENZINÉDIAZO-). Prép., 1, 619.
- (ACÉTOLUIDE-ORTHODIAZO-). Propr., 1, 608.
- (CRÉSTYLPARADIAZO-). Prép. Propr., 1, 607.
- (FORMO-). Prép. Propr. Action de PCl_5 , 1, 827.
- (ORTHONITROCRÉSTYLPARADIAZO-), 1, 608.
- (PARANITROCRÉSTYLPARADIAZO-). Prép., 1, 608.
- (PHÉNYLDIAZO-). Prép. Propr., 1, 607.
- PIPÉRIDINE**. Chloroplatinate, 1, 826. — Action sur l'oxalate d'éthyle, 1, 826.
- (DIMÉTHYL-). Action du brome, 1, 363.
- (PHÉNYL-). Prép. Propr. Dér. amidé, 2, 318.
- (α -PROPYL-). Constit., 1, 352. — Prép. Transform. en conyrine, 1, 353.
- PIPÉRIDIQUES** (Bases). Pouvoir rotatoire, 1, 352, 451.
- PIPÉRIDYLOXAMIDE**. Prép. Propr. Conversion en nitrile, 1, 826.
- PIPÉRIDYLOXAMIQUE** (Acide). Prép. Propr. Chlorure, éther éthylique, 1, 826.

PIPIRIQUE (Acide α -Hydro-). Constitut. Oxydat., 2, 396.

— (Acide β -Hydro-). Oxydat., 2, 396.

PIPIZANOIQUE (Acide) [ou pérézone], 1, 792.

PLATINE. Action sur l'oxygène chargé d'ammoniacque, 2, 127. — Alliage de Pt et Sn, 2, 649. — Résidus résultant de l'action des acides sur les alliages des métaux du platine, 2, 650.

PLOMB (CHROMATE NEUTRE DE). Prép. à l'état cristallisé, 2, 833, 883.

— (VANADATE DE). Prép., 2, 651.

PLOMBIPHÉNYLE. Iodure, bromure, nitrate basique, 2, 786.

PLOMBTÉTRAPARATOLYLE. Prép., 2, 786.

PLOMBTÉTRAPHÉNYLE. Prép. Propr., 2, 786.

PRONOL. Extraction, 1, 362.

POIDS ATOMIQUES : du cobalt et du nickel, 1, 184; de l'uranium, 1, 186; de l'antimoine, 1, 391; de l'oxyde de gadolinium, 1, 392; de l'or, 1, 558; du thorium, 2, 494.

POIDS MOLÉCULAIRES. Relat. entre les chal. spécifiques des gaz, leur poids moléculaire et le nombre d'atomes renfermés dans leurs molécules, 2, 248.

POINTS D'ÉBULLITION. Leur déterminat. lorsqu'on ne dispose que de petites quantités de liquide, 1, 167.

— Points d'ébullit. des acides gras, 1, 176, 384. — Infl. de la pression sur le point d'ébullit., 1, 383. — Corrections relatives aux variations barométr., 1, 835. — Point d'ébullit. du brome, 2, 252; du bromure de cyanogène, 2, 270.

POINTS DE FUSION. Déterminat. des points de fusion élevés, 1, 300. — Point de fusion du Mg, 1, 764; du brome, 2, 252; du bromure de cyanogène, 2, 270. — Appareil servant à déterminer les points de fusion, 2, 771.

POTASSIUM. Recherche microchimique, 2, 333.

— (CARBONYLHYDROXYANTHRE DE). Prép. Constitut., 1, 956.

— (CARVACRYLPHOSPHATE DE). Prép. Oxydat., 2, 538.

— (CARVACRYLSULFATE DE). Prép. Oxydat., 2, 536, 538.

— (CHLOROCHROMATE DE). Décomposit. par la chal., 2, 266.

— (CHROMIFLUORURES DE). Prép. Propr., 2, 349.

— (CHROMIODATE DE). Prép., 2, 653.

— (ETHYLATE DE). Prép. Etude calorimétr., 1, 398.

— (FERRATE DE). Prép., 1, 308.

— (FERRIFLUORURE DE). Prép. Propr., 2, 350.

— (FLUOCHROMATE DE). Décomposit. par la chal., 2, 266.

— (FLUOGERMANATE DE). Prép. Propr. Forme cristalline, 2, 501.

— (FLUONIOMATE DE). Réduct. par sodium, 2, 499.

— (HYDRATES DE). Format. dans des dissolut. alcooliques, 2, 130.

— (HYDROALCOOLATES DE), 2, 496.

— (IODURE DE). Densité de vapeur, 1, 938.

— (MANGANEUFUORURE DE). Prép. Propr. Réactions, 2, 343.

— (MÉTHYLATE DE) Prép. Etude calorimétr., 1, 399.

— (SÉLÉNIURE DE). Hydrates, 1, 738, 744.

— (SULFOCYANATE DE). Action sur l'ac. orthophosphique, 1, 273.

— (SULFOMOLYBDATE DE). Réduct. par H, 1, 182.

— (SULFOTHALLATE DE). Réduction par H, 1, 183.

— (VANADATES DE). Prép. Compos., 1, 950.

POUVOIR ROTATOIRES : des bases pipéridiques et de l' α -pipécoline, 1, 352, 451; des conifines dextrogyre et lévogyre, 1, 354; de l'hydrastine, 1, 366; de l'arabinose, 1, 411; du camphène actif, 1, 489; de l'éthylate de bornéol, 1, 491. — Relation entre le caract. chimique et le pouv. rotat. des subst. actives, 2, 247. — Pouv. rotat. des huiles, 2, 484; du rhamnose, 2, 634.

PRÉNITROL. Prép. Dérivés dibromé, dinitré et sulfonique, 1, 203.

PRÉHNITRYLIQUE (Acide). Prép. Propr. Sel de Ca, 1, 203.

PRESSION : Ses influences sur la combinat. des corps solides, 2, 630.

PROPANE. Dérivés divers, 2, 108. — Dér. trichloré, 2, 626.

PROPARGYLIQUE (Acide). Polymérisat., 1, 59.

PROPIONIQUE (Acide). Sels divers, 1, 167.

— (Acide α -DISULPHOPHÉNYL-). Prép. Propr. Sels, éther éthylique, chlorure, 1, 521.

— (Acide β -Iodo-). Prép., 1, 703.

— (Acide MÉTAMIDOCUMÉNYL-). Prép. Propr. Dér. acétylé, 1, 363.

— (Acide ORTHOAMIDOCINNAMÉNYL-). Prép. Propr., 2, 302.

— (Acide β -Sulfo-). Voy. Acide β -SULFOPROPIONIQUE.

— (Acide β -TRIPHÉNYL-). Prép. Sels, 2, 296.

PROPIONIQUE (Amide α -PRÉNYL- α -AMIDO-). Prép. Propr., 1, 371.

PROPIONIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec la méthylphénylhydrazine, 1, 611. — Combinat. avec le glycol, 2, 718.

PROPIONIQUE (Ether α -Bromo-). Prép. facile, 2, 656.

— (Ether α -Cyano- α -oxy-). Prép., 1, 401. — Action des amines, de la phénylhydrazine, 1, 402.

— (Ether PROPIONYL-). Constitut., 2, 359.

PROPIONITRILE (α -PHÉNYL- α -ANILIDO-). Prép. Action de l'hydroxylamine, 1, 271.

PROPYLACÉTIQUE (Acide MÉTHYLISO-). Prép., 2, 270.

PROPYLAMINE (Iso-). Nouv. mode de de prépar., 1, 690.

— (PHÉNYL-). Prép. propr., 1, 692.

— (PHÉNYLISO-). Prép. Propr., 1, 698.

PROPYLAMINES. Prépar. des amines primaires, secondaire et tertiaire, 1, 658.

PROPYLCHLOROFORME (Iso-). Format., 2, 626.

PROPYLE (Groupe). Ses changements moléculaires dans la série cuminique, 1, 414.

PROPYLÈNE (α -CHLORISO-). Format., 2, 514.

— (SULFOPHÉNYL-). Format., 1, 522.

PROPYLIQUE (Alcool ACÉTO-). Prép. Propr., 1, 773.

O-PROPYLIQUE (Alcool). Hydrate, 2, 108.

O-PROPYLIQUE (OXYSULFURE). Prép. Propr. Combinais. avec l'azotate de calcium, 2, 110.

— (SULFHYDRATE). Prép. Propr., 2, 109.

— (SULFURE). Prép. Propr., 2, 109.

PROPYLSULFONE (DIORTHO-). Prép. Propr., 2, 111.

PROPYLSULFONIQUE (Acide ORTHO-). Prép., 2, 110.

PROTIQUES (Substances). Etat gélatineux, 1, 105.

PSEUDOCUMÈNE (Bromo-). Prép. Propr., 1, 423.

— (DIBROMO-). Prép. Propr., 1, 401.

— (DINITROBROMO-). Prép. Propr. de deux isomères, 1, 422, 424.

— (MONONITROBROMO-). Prép. Propr., 1, 422.

— (TANINIS-). Produits de réduction, 2, 269.

PSEUDOCUMÈNESULFONIQUE (Acide). Prép. Sels, amide, dérivés bromés et sels de deux isomères bromés 1, 200, 422, 424.

PSEUDOCUMÉROL. Prép. de deux isomères, 1, 200, 201.

PSEUDOCUMYLPHÉNYLCARBONYLE. Prép. Réactions, 2, 740.

PSEUDOCUMYLGLYCOL. Anhydride, 2, 49.

PRÉROCAPTINE. Extract. Propr. Forme cristalline, 2, 88.

— (HOMO-). Propr., Réactions, 2, 90.

PTOMAINES [ou alcaloïdes bactériens].

Production par les micro-organismes et en particulier par la bactérie du choléra, 1, 654. — Historique des ptomaines, 2, 6. — Propr. et nature, 2, 9. — Action physiologique, 2, 13. — Conclusions, 2, 21. Ptomaine produisant le tétanos, 2, 78.

PURPURINE (XANTHO-). Synth. Propr., 1, 905.

PURPUGALLINE. Prép. Réactions, 2, 547.

PUTRESCINE, 2, 12.

PYRANILE-PYROIQUE (Acide). Prép. Structure, anhydride, 1, 429.

PYRAZINE : noyau hypothétique, 1, 805. — Nomenclat. de ses dérivés, 2, 330.

— (DIPHÉNYLDIMÉTHO-). Prép. Propr., 1, 808.

— (XÉNYLÉNDIMÉTHO-). Constitut. Chloroplatinat, 1, 805.

PYRAZOL. Isomérisie des dérivés du pyrazol obtenus avec les éthers benzoïlacétylacétique et benzylidénacétylacétique, 2, 315.

— (DIPHÉNYLMÉTHYL-). Prép. Constitut., 2, 315.

— ISODIPHÉNYLMÉTHYL-). Prép. Constitut., 2, 315.

— (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Prép. Propr. Iodométhylate, 2, 317.

PYRAZOLCARBONATE D'ÉTHYLE (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Procédés de prépar., 2, 316. — Prép. et propr. de l'acide corresp., 2, 317.

PYRAZOLINE (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Prép., 2, 317.

PYRÈNE. Constitut., 1, 801.

PYRÉNIQUE (Acide). Oxydat., 1, 348. — Constitut., 1, 801.

PYRIDINE. Action du chlorure d'acétyl, 1, 74. — Formule de constitut., 2, 204.

— (α -ALLYL-). Prép. Propr. Sels de Pt et Au, 1, 358.

— ($\beta\beta'$ -DIBROMO-). Format. Constitut., 2, 441.

— (DIHOXY-). Prép. Propr., Constitut., 2, 442.

— (MÉTAPHÉNYL-). Prép. en partant du pyrrol, 1, 816.

— (TRICHLORO-). Format. Propr., 1, 627.

PYRIDINECARBONIQUE (Acide). Action de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, 1, 627.

PYRIDINEDICARBONIQUE (Acide DIMÉTHYLPHÉNYL-). Format. Sel d'argent, 2, 601.

PYRIDINEPENTACARBONIQUE (Acide). Action du brome, 2, 442.

PYRIDINESULFONIQUE (Acide). Distillat. sèche, 1, 74.

- PYRIDINESULFURIQUE** (Acide ANHYDRO-), 1, 144.
- PYRIDINETRICARBONIQUE** (Acide). Action de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, 1, 627. — Chlorhydrate, 1, 628.
- (Acide $\beta\beta'$ -DIBROMO-). Prép. Propr. Sels, 2, 441.
- PYRIDIQUES** (Bases). Constitut., 1, 73. — Modificat. apportée à leur mode de prépar., 2, 154. — Synthèse, 2, 203. — Composés pyridiques dér. de l'ac. citrique, 2, 204. — Dérivés halogénés, 2, 439. — Prép. de bases pyridiques, 2, 443.
- PYRIDONE**. Constitut. de ce noyau, 2, 154.
- PYRIDONEDICARBONATE D'ÉTHYLE** (DIMÉTHYL-). Prép., 1, 73.
- (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Prép., 1, 74.
- (TRIMÉTHYL-). Prép., 1, 74.
- PYRIDYLE** (α -VINYL-). Prép., 2, 763.
- PYROCATÉCHINE**. Réactions colorées avec les ac. arsénique et arsénieux, 1, 460, 461. — Action sur l'ortho-amidophénol, 2, 328. — Action sur l'éthylènediamine, 2, 329; sur l'éther chloracétylacétique, 2, 433.
- PYROGALLOL**. Action de l'aldéhyde, 1, 738. — Chal. de combust., 2, 702.
- PYROGALLOSULFITE DE SODIUM**. Nouv. réactif des sels de cuivre, 1, 754.
- PYROGÉNÈRES** (Réactions). Décomposit. au rouge de divers hydrocarbures, 2, 526.
- PYROMELLIQUE** (Acide DIAMIDO-). Ether tétréthylque, 1, 904.
- PYROMÈTRE**: électrique de M. *Le Chatelier*, 1, 2, 300, 369. — Pyromètre de *Mensching et V. Meyer*, 1, 938.
- PYROMORPHITE**. Product. artificielle, 2, 134.
- PYROMUCIQUE** (Acide β - γ -DICHLORO-). Prép. Propr. Sels, réactions, 2, 277.
- PYROMUCIQUES** (Acides BROMO-). Prép. Sels, éther, amide: des acides monobromés δ et β , 1, 139; des acides dibromés $\beta\delta$ et $\beta\gamma$, 1, 141; de l'ac. tribromé, 1, 143.
- PYRONE**. Constitut. de ce noyau, 2, 154.
- PYRONEDICARBONIQUE** (Ether DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Dédoublement, 2, 155. — Action de AzH^+ et des amines primaires, 2, 155.
- PYROTARTRIMIDE**. Action du brome, 1, 59.
- PYROTTRITRIQUE** (Acide). Discussion relat. à sa constitution, 2, 434, 587. — Action du brome, 2, 435, 588. — Action de PCl^5 et produits de la distill. de cet acide, 2, 436, 590, 591.
- (Acide CARBO-). Produits de distill., 2, 437, 591.
- (Acide PENTABROMO-). Prép. Propr., 2, 436, 590.
- (Acide TÉTRABROMO-). Prép. Propr. Sels, 2, 435, 589. — Tétrabromure, 2, 436, 590.
- PYROXYLINE**. Régénérat. des acides résidus de la fabric. du coton-poudre, 1, 102.
- PYRROL**. Produits de condensat. avec l'alloxane, 1, 71, 457. — Action de la potasse caustique sur le pyrrol bouillant, 1, 349. — Nomenclature des dérivés du pyrrol, 1, 638. — Dér. disubstitués, 1, 639. — Produits de condensat. avec l'acétone, 1, 640; 2, 594. — Dérivés divers, 1, 641. — Action de la paralaldéhyde, 1, 643. — Synthèse du pyrrol, 1, 808. — Synth. de dér. pyrroliques, 1, 808, 811. — Transform. en dérivés pyridiques, 1, 815. — Essais pour déterminer les positions dans la série du pyrrol, 2, 593.
- (C-ACÉTYL-). Réduct. en solut. alcaline, 1, 640.
- (AZ-BENZYL-). Prép. Propr. Dér. diacétylé, 2, 439.
- (DIBROMODINITRO-). Format., 2, 593.
- (DIBROMOMONONITRO - C - ACÉTYL-). Prép. Propr., 2, 593.
- (DI-DIMÉTHYL-). Prép., 1, 813.
- (DIMÉTHYL-2.4). Prép. Propr., 1, 814.
- ($\alpha\alpha$ -DIMÉTHYL-). Action du chlorure de diazobenzol, 1, 643.
- (C-DIMÉTHYL-). Dér. acétylés, 1, 644. — Action de HCl , 1, 645.
- (DIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 406.
- (C-ETHYL-). Prép. Dér. acétylés, 1, 644. — Action de HCl , 1, 645.
- (C-ISOPROPYL-). Prép. Propr. Dérivés monoacétylés, 2, 594. — Réactions diverses, 2, 595.
- (C-ISOPROPYLCINNANYL-). Prép. Propr., 2, 594.
- (MÉTAMIDOCRÉSYLDIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 813.
- (MÉTHYL- [ou homopyrrol]). Action de l'anhydride acétique, 1, 350.
- (C-MÉTHYL-). Action de l'anhydride phthalique sur deux isomères, 1, 640. — Action de HCl , 1, 645.
- (AZ-MÉTHYL-). Dér. diacétylé, 2, 438.
- (MÉTHYLPHÉNYLAMIDODIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 813.
- (α -NAPHTHYLDIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 813.
- (β -NAPHTHYLDIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 812.
- (OXYDIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 812.
- (PHÉNYLDIMÉTHYL-). Format., 1, 812.
- (TÉTRAHYDRO-). Voy. PYRROLIDINE.

— (TÉTRA-IODO-). Transformat. en pyrrol, 1, 808.
 — (TOLYLDIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 407.
 — (TRIMÉTHYL-). Format. Propr., 1, 812.
 — (TRIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 407.
 PYRROLCARBANILIDE (DIMÉTHYL-). Prép., 1, 815.
 PYRROLCARBANILIDOCARBONATE D'ÉTHYLE (DIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 814.
 PYRROLCARBONACÉTIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Éther éthylique, 1, 63.
 PYRROLCARBONIQUE (Acide DIMÉTHYL-) non symétrique. Prép. Propr., 1, 814.
 — (Acide OXYDIMÉTHYL-). Prép. Propr. Transformat. en oxydiméthylpyrrol, 1, 812.
 PYRROLDICARBANILIDE (DIMÉTHYL-). Prép. 1, 815.
 PYRROLDICARBONACÉTIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 813.
 PYRROLDICARBONATE D'ÉTHYLE (CRÉSYLÉNEDI-DIMÉTHYL-). Prép., 1, 813.
 — (MÉTAMIDOCRÉSYLDIMÉTHYL-) Prép. Propr. 1, 813.
 — (MÉTHYLPHÉNYLAMIDODIMÉTHYL-) Prép., 1, 813.
 — (α-NAPHTYLDIMÉTHYL-). Propr., 1, 812.
 — (OXYDIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 811.
 — (TRIMÉTHYL-). Prép., 1, 812.
 PYRROLDICARBONÉOXÉTHYLACÉTIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prép., 1, 813.
 PYRROLDICARBONIQUE (Acide). Format., 1, 351.
 — (Acide PHÉNYLDIMÉTHYL-). Sels. Transformat. en phényldiméthylpyrrol, 1, 812.
 — (Acide TRIMÉTHYL-). Propr. Transformat. en triméthylpyrrol, 1, 812.
 PYRROLDIBENZOÏQUE (Acide ÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 406.
 — (Acide MÉTHYL-). Propr., 2, 406.
 — (Acide PARATOLYL-). Propr., 2, 406.
 — (Acide PHÉNYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 406.
 PYRROLÉTHYL CARBONIQUE (Acide OXYDIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 812.
 PYRROLIDINE [ou tétrahydropyrrol]. Prép. Sels, 1, 815.
 — (MÉTHYL-). Prép. Propr., 2, 276.
 — (β-MÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 761.
 — (TRIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 288.
 PYRROLINE (ANNYDRODIOXYTRIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 288.
 — (DIOXYTRIMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 287.
 — (OXYTRIMÉTHYL-). Prép. Propr. Der. nitrosé, 1, 288.

PYRROLIQUE (Acide α-CARBO-). Action de l'ac. nitrique fumant, 1, 350. — Action des composés diazoïques, 1, 643.
 PYRROLMONOCARBONATE D'ÉTHYLE (DIMÉTHYL-). Prép., 1, 814.
 — (OXYDIMÉTHYL-). Prép., 1, 812.
 PYRROLOXÉTHYL CARBONATE CARBANILIDE (DIMÉTHYL-). Prép., 1, 815.
 PYRROLYLÈNE. Dérivés bromés, 1, 286.
 PYRROLACÉTONECARBONIQUE (Acide). Produits d'oxydat., 1, 639.
 PYRROLÉNEDI-MÉTHYLDIACÉTONÉ. Action de l'ac. nitrique fumant, 1, 349.
 — Oxydat. par MnO⁺K, 1, 638.
 PYRROLMÉTHYL CARBONYLE. Format., 1, 639.
 PYRUVIQUE (Acide). Dérivés divers, 1, 401. — Combinaisons avec le phénylmercaptan, 1, 520; avec l'acide thioglycolique, 1, 575; avec l'ac. hippurique, 1, 702.
 — (Acide ÉTHYL PARATOLYLHYDRAZINE-). Prép. propr., 1, 229.
 — (Acide HYDRAZINEBENZO-). Prép. Propr. Sels, 1, 612.
 — (Acide MÉTHYL PARATOLYLHYDRAZINE-). Prép. Propr., 1, 228.
 — (Acide α-NAPHTYLHYDRAZINE-). Prép., 1, 227.
 — (Acide β-NAPHTYLHYDRAZINE-). Propr., 1, 613.
 — (Acide SULFOPHÉNYL-). Prép., 1, 520.

Q

QUERCINE. Format. de ce nouveau sucre non réducteur, 2, 113. — Propr. Compos., 2, 114.
 QUERCITE. Chal. de combust. et de format., 2, 703.
 QUINALDINE. Combinaisons avec la formamide, 1, 730. — Condens. avec les aldéhydes, 2, 768. — Action de l'aldéhyde isobutylique, de la paraldehyde, 2, 768.
 — (γ-CHLORO-). Prép. Propr. action du brome, 2, 323. — Transform. en quinaldine; condensat. par distillat. humide, 2, 324.
 — (MÉTHYLOXY-). Prép. Propr., 2, 323.
 — (ORTHOPARADIMÉTHYL-). Prép. Propr. Formule de structure, sels, 1, 628. — Dérivés nitré et amidé, 1, 629. — Oxydat. par l'ac. chromique, 1, 630. — Action du chloral, 1, 631.
 — (γ-Oxy-). Prép., 2, 321. — Propr. Dérivés nitré et amidé, oxydat. par MnO⁺K, 2, 322. — Format., 2, 443.

- (γ-PHÉNYL-). Prépr., 2, 914.
- (PHÉNYLAMIDE-). Prépr. Propr., 2, 323.
- QUINALDINESULFONIQUE (Acide DIMÉTHYL-). Prépr. Propr. Sel de baryum, 1, 629.
- QUINALDIQUE (Acide). Format., 2, 597.
- QUINALDONE (MÉTHYL-). Prépr. Propr., 2, 334.
- QUINALIZARINE. Prépr. Propr., 2, 426.
- (DIMÉTHYL-). Prépr. Propr., 2, 426.
- (TÉTRAÉTHYL-). Prépr., 2, 427.
- QUINIDINE (ALCOOLATES de). Composit., 1, 360.
- QUINIQUE (Acide). Chal. de combust. et de format., 2, 703.
- QUINIZARINE (DIOXYMÉTHYL-). Prépr. Constit., 2, 426.
- QUINOLÉINE. Rouge de quinaléine, 1, 634. — Action de l'oxygène sur la quinaléine, 2, 595; sur un mélange de quinaléine et d'aniline, 2, 596.
- (PY-AMIDOPHÉNYL-). Prépr. Propr. des isomères α, β, 2, 159.
- (BROMO-) bromée dans le noyau pyridique. Prépr. Propr. Sels, 1, 356.
- (α-CHLORO-). Action de l'acétamide, 2, 766.
- (α-CHLORO-β-ÉTHYL-γ-OXY-). Prépr., 2, 812.
- (α-CHLORO-β-ÉTHYL-γ-ORTHO-TOLU-). Prépr. Propr., 2, 813.
- (DIBENZOYL-α-DIOXY-). Prépr., 2, 816.
- (DIBROMO-). Prépr., 1, 908.
- (α-DICYANO-). Prépr. Propr., 1, 632.
- (DIÉTHYL-). Format., 1, 457.
- (DIMÉTHYLDIHYDRO-). Prépr. Propr. Sels, 2, 310.
- (DIMÉTHYL-α-DIOXY-). Prépr., 2, 816.
- (DIMÉTHYLTÉTRAHYDRO-). Format., Propr., 1, 453.
- (α-DIOXY-). Chlorhydrate, chloroplatinate, pierate, 2, 816.
- (DIOXYPHÉNYL-). Prépr. Propr., 2, 597.
- (α-ÉTHYL-). Prépr. Propr. Sels, 1, 454. — Oxydat. et réduct., 1, 455.
- Prépr., 2, 446.
- (γ-ÉTHYL-). Prépr. Propr. Sels, oxydat. et réduct., 1, 456.
- (FLAVO-). Prépr. Propr., 1, 376.
- (α-ISOBUTYL-). Prépr., 2, 449.
- (α-ISOPROPYL-). Prépr., 2, 449.
- (MONACÉTYL-α-DIOXY-). Prépr., 2, 816.
- (MONOMÉTHYL-α-DIOXY-). Prépr., 2, 816.
- (NITROPAROXY-α-PHÉNYL-). Prépr. Propr., 2, 598.
- (PY- NITROPHÉNYL-). Propr. des isomères α, β, γ, 2, 158.
- (OXY-). Action de OCl² et de KHO, 1, 358.
- (PARAMIDO-α-PHÉNYL-). Prépr. Propr. Dér. acétylé, 2, 596.
- (PAROXY-α-PHÉNYL-). Prépr. Sels, réactions, 2, 597.

- (PY- PHÉNOYL-). Prépr. des isomères α et β. — Oxydat. par l'ac. chromique, fusion avec KHO, 2, 154.
- (PY- PHÉNYL-). Nitration, 2, 158.
- (α-PHÉNYL-). Prépr., 2, 449. — Format., 2, 597.
- (PROPYL-). Bromure, iodure, chlorure et divers produits d'addition, 1, 355.
- (PYRIDYL-). Prépr. Constitut., 1, 353.
- (TÉTRAHYDRO-α-ÉTHYL-). Prépr. Propr. Sels, 1, 455.
- (TÉTRAHYDRO-OXY-α-PHÉNYL-). Prépr. Propr., 2, 597.
- (TRIBROMO-). Prépr. Propr. de deux isomères, 1, 908.
- QUINOLÉINECARBONIQUE (Acide ANA-). Prépr. Sels, 1, 359.
- (Acide OXY-). Synthèse (Lippmann et Fleissner, 1, 358; Schmitt & Engelmann), 2, 327.
- (Acide PYRIDYL-). Prépr. Sels, 1, 359.
- α-QUINOLÉINEDICARBONIQUE (Acide). Prépr. Propr., 1, 632.
- QUINOLÉINEDISULFONIQUE (Acides). Séparat. des deux isomères α et β, 1, 631. — Dér. de l'isomère α, 2, 815.
- QUINOLÉINENITROSAMINE (TÉTRAHYDRO-). Action de HCl en solut. alcoolique, 2, 412.
- QUINOLÉINESULFONIQUE (Acide). Sépar. des isomères ortho et méta, sels de Ca, 1, 631.
- (Acide ANA-). Prépr. Propr., 2, 767.
- (Acide γ-ÉTHYL-). Prépr. Propr. Sels, 1, 457.
- (Acide α-OXY-). Prépr. Sels, 1, 632.
- Oxydat., 1, 633.
- QUINOLÉIQUE (Acide). Prépr. Action de l'anhydride sur la benzine en prés. de AlCl³, 2, 826. — Action du brome et de l'iode, 2, 442.
- QUINOLÉYLSULFONÉS (Acides). Action du brome sur les acides ortho- et parasulfonés, 1, 907.
- QUINON. Chal. de combust. et de format., 2, 699, 701.
- QUINONE. Prépr., 1, 250. — Constitut. de quelques dérivés, 2, 589.
- (DICHLORO-). Propr., 1, 508.
- (MONOCHLORO-). Prépr. Propr., 1, 507.
- (NITROPHENEDICARBO-). Prépr. Propr., 1, 904.
- (PARAXYLO-). Monoxime et diexime, 2, 323.
- (PYRÈNE-). Constit., 1, 801.
- (TÉTRABENZOYLTÉTRAOXY-). Prépr., 2, 68.
- QUINONES secondaires et tertiaires, 2, 152.
- QUINONECHLORIMIDE (DICHLORO-). Prépr., 1, 508.
- (MONOCHLORO-). Prépr. Propr., 1, 508.

RUBÉRYTHRIQUE (Acide). Extract. Constitut., 2, 757.

RUBIDIUM. Azotites doubles de cobalt et de rubidium, 1, 113.

RUTHÉNIUM. Alliage de ruthénium et d'étain, 2, 649.

3

SACCHARINE (Iso-). Action de l'aniline à chaud, 1, 168.

— AZOTOSULFURÉE de Fahlberg. Composition, 1, 92, 146.

SACCHARIQUE (Acide). Dérivés divers, 2, 673, 719.

SACCHAROSE. Chal. de combust. et de format., 1, 868. — Infl. de la températ. sur la vitesse spécifique de l'inversion des saccharoses par HCl à diverses concentrations, 2, 488.

— (HEXABENZOYL-). Prép., 1, 428.

SAFRANINE (DIMÉTHYLPHÉNO-). Prép. Propr., 2, 638.

— (ETHYL-). Prép. et propr. des isomères α et β , 1, 221.

— (PHÉNO-). Format., 2, 339. — Constitut., 2, 342.

SAFRANINES. Constitution (Nietski), 1, 433; (Witt), 1, 433; (Bernthsen), 1, 434. — Rapport de la safranine avec le bleu de méthylène (Andresen), 1, 468. — Mat. color. du groupe de la safranine (Nietski), 1, 467. — Définition des safranines (Barbier et Vignon), 2, 338. — Nouv. mode de formati des safranines substituées (Barbier et Vignon), 2, 638. — Nouv. méthode de format., 2, 771.

SALICYLATES. Prépar. de quelques salicylates monobasiques, 1, 62.

SALICYLIQUE (Acide). Action de PCl_5 , 2, 528. — Chal. de combust., 2, 700.

— (Acide ISOPROPÉNYL-). Propr., 2, 539.

— (Acide PARAPROPÉNYL-). Prép. Propr., 2, 539.

— (Acide PAROXYISOPROPYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 538.

SALICYLIQUE (Aldéhyde). Condensat. avec l'ac. hippurique, 1, 595. — Action sur l'ac. malonique, 2, 178. — Condens. avec l'éthylénaniline, 2, 189, 729.

SANG. Matière colorante, 2, 207.

SANTAL. Principes cristallisés retirés de ce bois, 2, 86.

SANTONINE. Oxydat., 2, 749.

SANTONIQUE (Acide ISOPROTO-). Prép. Propr. Dér. acétylés, lactone, 1, 623.

— (Acide PYROPROTO-). Prép. Lactone, 1, 624.

SAPRINE, 2, 13.

SATIVIQUE (Acide). Composition. Dér. tétracétyle, 2, 515. — Format., 2, 516.

SCATOL. Prép. Propr., 1, 446.

SCORIES. Etat de l'acide phosphorique dans les scories des convertisseurs basiques, 1, 464.

SÉRAÇAMIDE (DIPHÉNYL-). Prép. Propr. Dér. dinitré, 2, 657.

SÉRACIQUE (ETHER BUTYL-). Prép. Dér. perchloré, 2, 657.

— (ETHER ISOAMYL-). Dér. perchloré, 2, 657.

SÉRATE D'ANILINE. Prép. Propr., 2, 657.

SÉLÉNIEUX (Acide). Action sur le bioxyde de manganèse hydraté, 1, 913, 915.

SÉLÉNIEUX (Anhydride). Combinais. avec l'anhydride sulfurique, 1, 363.

SÉLÉNIEUX (Acide). Combinais. avec SnO_2 , 1, 950.

SÉLÉNITES. Prép. et forme cristalline de quelques sélénites, 2, 209, 609.

SÉLÉNIURES. Chal. de format., 1, 386. — Hydrates de sélénure de potassium, 1, 738, 744.

SÉNÉVOLS : des radicaux aromatiques bivalents, 1, 975.

SHIMMIQUE (Acide). Propr. Constit., 2, 454.

SLICK. Combinais. avec l'ac. phosphorique, 1, 952.

SILICIUM. Infl. du silicium sur l'état du carbone dans les fontes, 1, 465. — Recherche microchimique, 2, 334.

— (FLUORURE DE). Combinais. avec l'aniline, les toluidines, la diphenylamine, etc., 1, 702.

SILICOSTANNATE DE CALCIUM. Prépar. à l'état cristallisé, 1, 297.

SILICOTUNGSTIQUE (Acide). Procédé simple de prépar., 2, 256.

SODIUM. Recherche microchimique, 2, 333.

— (ACÉTATE DE). Tensions maxima de vapeur de ses dissolut., 1, 155.

— (ARSÉNIATES DE). Hydrates, 1, 785, 914. — Étude cristallographique et optique, 2, 128.

— (AZOTITE DE). Action sur la liqueur cupropotassique, 2, 254.

— (FERROCYANURE DE). Eau de cristallisé, 1, 398.

— (FLUORURE DE). Action sur les hydrates du groupe de l'alumine, 2, 350.

— (HYDRATE DE). Prép. d'un nouvel hydrate, 2, 647.

— (HYDROALCOOLATES DE), 2, 495.

— (HYPOBROMITE DE). Son emploi dans l'analyse de l'urine, 1, 656.

- (HYPOPHOSPHATES DE). Etude cristallographique et optique, 2, 123.
- (LACTATE D'ALUMINIUM ET DE). Prép., 1, 766.
- (MANGANIFLUORURE DE). Prép. Propr., 2, 350.
- (MÉTHYLATE DE). Action sur quelques bromobenzines, 1, 779.
- (PHOSPHATE DE). Dissociat. et affinité chimique pour son eau de cristallizat., 1, 552. — Etude cristallographique et optique des phosphates de Na, 2, 123.
- (PYROGALLOSULFITE DE). Nouv. réactif des sels de cuivre, 1, 754.
- (SULFOARSÉNIATE DE). Décomposit. par AzO^3Ag , 1, 892.
- (VANADATES DE). Prép. Composit., 1, 951.
- SOJA. Graisse et mat. sucrées des graines de soja, 2, 367.
- SOLUBILITÉS. Action de HCl sur la solubilité des chlorures, 1, 316. — Solubil. à 0° de $MgCl^2$ et $CaCl^2$, 1, 318. — Solubilité des malates acide et neutre de Ca, 1, 403. — Action de SO^4H^2 sur la solubil. des sulfates, 1, 497. — Action de AzO^3H sur la solubil. des azotates, 1, 677. — Solubil. des thiophénates, 1, 822; de BrH à différ. températ. et pressions, 2, 252.
- SORBINAZONE (PHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 371.
- SORBITANNIQUE (Acide). Extract. Propr., 1, 492.
- SOUVRE. Sublimat. dans un courant de CO^2 , 1, 108. — Nouv. méthode de dosage (*Klobukow*), 1, 189. — Titrage dans les sulfures décomposables par HCl (*Weil*), 1, 481, 680. — Action sur AzH^3 et sur quelques bases métalliques en prés. de l'eau, 1, 946. — Recherche microchimique, 2, 333.
- (CHLORURE DE). Action sur l'acéto-acétate d'éthyle, 2, 659.
- SPARTÉINE. Propr. Sels, 1, 909. — Réduct., 2, 606. — Oxydat., 2, 606.
- (DIHYDRO). Prép. Propr., 2, 606.
- SPECTRES : des oxyanthraquinones méthylées, 1, 619.
- SPECTROSCOPE universel pour l'analyse qualitative et quantitative, 1, 179.
- SPHÈNE. Prépar. d'un silicostannate de calcium correspondant au sphène, 1, 397.
- STANNIQUE (Acide). Réaction colorée avec l' α -naphtol et l'eau, 1, 460.
- (Acide BROMO-). Prép. Sel de Na, 1, 354.
- (Acide CHLORO-). Prép. 1, 953.
- STÉARIQUE (Acide). Prépar. au moyen de l'ac. linoléique, 1, 581.
- (Acide IODO-). Prép., 2, 517. — Constit. Action de la potasse, 2, 518.
- (Acide OXY-). de Fremy. Prép. Propr. Sels, réactions, 2, 517. — Acide dér. de l'ac. isostéarique, 2, 518.
- STÉARIQUES (Acides OXY-) de différentes origines, 1, 169; 2, 517.
- STIBONIUM (IODURE DE TÉTRAMÉTHYL-). Prép., 1, 220.
- STILBÈNE. Dérivés de substitut., 1, 543. — Chal. de combust. et de format., 1, 866.
- (DIAMIDO-). Prép., 2, 191.
- (ISOPROPYLOXAMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 597.
- (PARADINITRO-). Prép. Réactions diverses, 1, 543.
- STILBÈNEDISULFONIQUE (Acide DIAMIDO-). Prép. Propr., 2, 191.
- STRONTIANITE. Production artificielle, 1, 82.
- STRONTIUM. Recherche microchimique, 2, 333.
- (AZOTATE DE). Eau d'hydrat., 1, 178.
- (DIHYDRATE DE). Recherches de M. Heyer, 1, 180. — Réaction de CO^2 sec sur ce corps, 1, 181. — Dosage de l'eau dans le dihydrate, 1, 462.
- (HYDRATE DE). Constitution, 1, 179; 2, 496. — Déterminat. de l'eau dans les hydrates de strontium, 1, 181.
- (OXYDE DE). Prés. dans la heulandite, 1, 567.
- STRYCHNINE. Distillat. avec la poudre de zinc, 1, 910.
- STYROL (MÉTAMÉTHYL-). Prép. Propr. Action du brome, 2, 531.
- (MÉTAMÉTHYL- α -BROMO-). Prép. Propr., 2, 531.
- (MÉTAMÉTHYL- β -BROMO-). Prép. Propr., 2, 531.
- SUCCIN (BORNÉOL DU). Propr., 1, 902.
- SUCCINAMIQUE (Acide DIAZO-). Prép. Propr. Produits de décomposition de l'éther méthylique, 1, 575.
- SUCCINIMIDINE (DIPHÉNYL-). Prép. Sels, 2, 729.
- SUCCINIQUE (Acide). Sa prés. dans la rhubarbe, 1, 650.
- (Acide DIAMIDO-). Prép. Propr., 2, 297.
- (Acide DIAZO-). Dérivés divers, 1, 575.
- (Acide DIBROMO-). Action de l'aniline, 1, 222, 430.
- (Acide DIMÉTHYL-) [ou acide hydropyrocinchonique]. Divers procédés de prépar. Sels, 1, 404.
- (Acide ÉTHYL-). Prép., 1, 821.
- (Acide GLUCO-). Sa prés. dans les végétaux, 1, 650. — Rech. à l'état d'ac. mono-iodosuccinique, 1, 651.

SUCCINIQUE (Anhydride Diméthyl-).
Prép. Propr., 1, 403.

SUCCINIQUE (Ether Acéto-). Action de l'ac. cyanhydrique naissant, 1, 403.

— (Ether Diéthyl-). Action de l'aniline sur l'éther dibromé, 2, 723.

— (Ether Diiodéthylamido-) non symétrique. Prép., 1, 576.

— (Ether Diméthylacétyl-). Prép. Saponificat. par KHO, 1, 406.

SUCCINYLE (Chlorure de). Action sur la benzine en prés. de Al^3Cl^3 , 1, 658.

SUCCINYLSUCCINATE D'ÉTHYLE. Son isomorphisme avec le quinoxalidihydroparadicarbonate d'éthyle, 1, 109.

— (Diacéto-). Action de l'hydroxylamine; format. de dér. pyrroliques, 1, 811. — Action des amines primaires, de la méthylphénylhydrazine, de la métacrésylènediamine et du glycocole, 1, 812, 813.

SUCRES. Dosage de différ. espèces de sucre en prés. des dextrines, 1, 3, 5. — Méthodes d'inversion, 1, 664. — Dénaturation du sucre, 1, 666. — Rech. sur l'isodulcite, 1, 668. — Classificat. des sucres, 1, 676, 2, 373. — Dextrose produit par l'inversion de la lichénine, 1, 776. — Réaction du sucre de fruits, 2, 135. — Déterminat. quantitative du raffinose ou méltose; son dosage en prés. du sucre de canne, 2, 136. — Action des diamines aromat., 2, 142. — Action des acides étendus sur les sucres de raisin et de fruits, 2, 142. — Combinais. de la crésylènorthodiamine et du sucre de raisin, 2, 143. — Sucres contenus dans les céréales et les grains germés, 2, 284. — Synth. d'une mat. sucrée, 2, 356. — Mat. sucrées des graines de soja, 2, 367. — Identité des mat. sucrées de l'hespéridine et de la naringine, 2, 368. — Combinais. de la phénylhydrazine avec les sucres, 2, 369. — Décomposit. des divers sucres par HCl, 2, 525. — Oxydat. du sucre par MnO^3K , 2, 610. — Pouvoir rotatoire du rhamnose, 2, 634.

SUINT. Acides volatils du suint, 2, 639.

SULFAMIQUES (Acides) : de la série aromatique, 1, 144.

SULFATES. Leur solubilité modifiée par SO^3H^2 , 1, 497.

SULFAZIDE (Métanitrophénylnitrobenzine-). Prép. Propr., 2, 401, 556. — Isomères para et ortho., 2, 401, 557.

— (Nitocrésylnitrotoluène-)Prép., 2, 402, 557.

— (Orthocrésylnitrotoluène-). Propr., 2, 401, 557.

— (Paracrésylnitrotoluène-). Propr., 2, 401, 557.

— (Phénylbenzine-). Prép. Propr., 2, 401, 556.

SULFAZIDES. Format., 2, 400, 556. — Action des alcalis, 2, 402, 557.

SULFITES. Recherche qualitative en prés. des hyposulfites et des sulfates, 1, 546, 668. — Dosage volumétr. en prés. des hyposulfites, 2, 74.

SULFO-ARSENATE DE SODIUM. Décomposit. par AzO^3Ag , 1, 892.

SULFOBENZIDE. Action de la potasse en fusion, 1, 138.

SULFOBENZIDISULFONIQUE (Acide). Prép. Sels, éther éthylique, 1, 341.

SULFOBENZIDISULFONIQUE (Acide). Prép. Constitut. Sels, chlorure, amide, anilide, éthers éthylique et phénolique, 1, 137.

SULFOCYANIQUE (Acide). Action du chlorure sur l'éther méthyllique, 2, 500. — Prép. de l'acide pur et anhydre, 2, 510. — Combinais. de l'acide avec l'éther ordinaire, 2, 511; avec les alcools méthyllique, éthylique et isoamyllique, 2, 512.

SULFOMOLYBDATE DE POTASSIUM. Réduct. par l'hydrogène, 1, 182.

SULFONE (Diphényl-). Prép., 1, 242.

— (Éthylidenediéthyl-). Prép. Propr. Dér. bromé, 1, 524.

— (Éthylidenediphényl-). Prép. Propr., 1, 525. — Action de KHO , 2, 138.

— (Paratolyl-). Voy. SULFOTOLUIÈRE.

— (Phénylènnémetadiphényl-). Action de la potasse alcoolique, 2, 138.

β -SULFOPROPRIONIQUE (Acide). Prép. Sels, éther diéthyllique, 1, 192. — Sels de l'isomère α , 1, 194.

SULFOSELS. Réductibilité par l'hydrogène, 1, 182.

SULFOTHALLATE DE POTASSIUM. Réduction par H, 1, 183.

SULFOTOLUIDE [ou paratolylsulfone]. Action de la potasse en fusion, 1, 138.

SULFOTUNGSTATES : de Am, K, Na, 1, 191.

SULFO-URÉE. Produits de condensat. avec l'acétoacétate d'éthyle, 1, 587.

— (Camphylphényl-). Prép. Propr., 1, 70.

— (Diallylnaphtylènedi-). Prép., 1, 261.

— (Dibenzyl-). Action des iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'amyle, 1, 332.

— (Dithioparacrésyldi-). Prép. Propr., 2, 404.

— (Naphtylène-). Prép., 1, 261.

— (THIOPARACRÉSTYLDI-). Prép., 2, 404.

— (THIOPARACRÉSTYLDIPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 404.

SULFURANES. Constitut., 2, 666.

SULFUREUX (Acide). Durée de la réaction entre les acides sulfureux et iodique, 1, 940. — Réaction mutuelle des acides sulfureux et azoteux, 2, 129, 643. — Phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb, 2, 130.

SULFUREUX (Anhydride). Action sur la benzine, 1, 965. — Prép. au moyen de l'appareil de Kipp, 2, 494.

SULFURIQUE (Acide). Son associat. avec l'eau dans ses rapports avec les variations du poids spécifique et les phénomènes calorifiques concomitants, 1, 110. — Son action sur la solubilité des sulfates, 1, 497. — Son rôle comme véhicule de l'iode, 1, 945. — Combinaisons avec SnO^2 , 1, 950. — Explicat. des phénomènes qui se passent dans les chambres de plomb, 2, 130.

SULFURIQUE (Anhydride). Combinaisons avec l'anhydride sélénieux, 1, 393. avec l'anhydride arsénieux, 1, 394. — Transform. allotropique, 1, 394. — Combinaisons avec l'anhydride phosphorique, 1, 395; avec l'anhydride iodique, 1, 396.

— (Anhydride ARSÉNIOSE-). Prép., 1, 394.

— (Anhydride SÉLÉNIOSE-). Prép., 1, 393.

SULFURIQUES (Éthers). Prép. des sels de potassium et leur oxydat., 2, 537.

T

TANIN. Nouv. procédé de dosage, 1, 97. — Tanin contenu dans les baies de sorbier, 1, 492.

TANNIQUE (Acide): du bois de chêne. Dérivé acétylé et bromacétylé, 2, 399.

TANTALIQUE (Acide). Réaction colorée avec la résorcine, 1, 460.

TARTRAZINE. Prép. Propr., 2, 311.

TARTRIQUE (Acide DIPHÉNYLHYDRAZINEDIOXY-). Réduct., 2, 296.

— (Acide DIPHÉNYLIZINEDIOXY-). Prép. Propr., 2, 311.

— (Acide DIOXY-). Condensat. avec les hydrazines secondaires, 2, 298.

— (Acide MONOPHÉNYLIZINEDIOXY-). Prép. Propr., 2, 310.

TARTRONIQUE (Acide β -PYRIDINE-). Prép. Propr. Sels, 2, 228.

TAURINE (TRIMÉTHYL-). Produits de dédoublement, 1, 460.

TELLURE. Atomicité, 2, 491. — Etats allotropiques, 2, 693.

— (TÉTRACHLORURE DE). Prép. Dens. de vap., 2, 491.

TELLURETÉTRAPHÉNYLE. Prép., 2, 491.

TELLURHYDRIQUE (Acide). Chal. de format., 2, 695.

TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION. Déterminat. au moyen du pyromètre électrique, 1, 300, 369.

TEMPÉRATURE DE TRANSFORMATION dans la décomposition chimique, 1, 105.

TENSIONS DE VAPEUR. Voy. VAPEURS.

TÉRÉPHTHALIQUE (Aldéhyde). Produits de condensat. avec la benzine, 1, 525.

TERPINE. Produits intermédiaires qui accompagnent sa prépar., 1, 658.

— Action de SO^4H^2 , 1, 834, 871.

TERPINOL. Dédoublement en terpinéol inactif et outérpolat un produit liquide, 1, 834, 870.

TERPOL [terpinéol inactif]. Format. Propr., 1, 872.

TERRE VÉGÉTALES. Principes azotés, 1, 846. — Emission de l'ammoniaque par la terre végétale, 2, 676.

— Azote combiné enlevé à la terre végétale par les eaux de drainage, 2, 678.

— Fixat. directe de l'azote atmosphérique par la terre végétale, 2, 684. — Fixat. directe de l'azote atmosphér. par la terre végétale en présence des végétaux, 2, 686.

TÉTAMINE. Plomaine produisant le tétanos: extract. et réactions, 2, 79.

TÉTAMÉTHYLENEDIAMINE. Prép. Propr. Sels, 1, 263.

— (β -MÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 2, 761.

TÉTAMÉTHYLENEMONOCARBONATE DE CALCIUM. Distillat. sèche avec la chaux, 2, 137.

THALLINE [ou tétrahydroquinantisol]. Prép. Propr. Sels, 2, 308.

THERMOCIMQUES (Recherches). Voy. Chaleurs de combustion, de formation, de neutralisation, de transformation, etc.

Rech. thermiques sur les réactions entre l'ammoniaque et les sels magnésiens, 1, 838. — Bombe calorimétrique de M. Berthelot, 2, 637.

THERMOMÈTRE ÉLECTRIQUE destiné à la mesure des températ. élevées, 1, 2. — Thermomètre à indications visibles de loin, 1, 107.

THERMORÉGULATEUR: de *Kahlbaum*, 1, 177. — Régulateur de températ. de *Lovton*, 1, 834; de *Rüchheimer*, 2, 126.

THIACÉTIQUE (Acide). Dérivés divers, 1, 574, 575.

THIALDINE (DIMÉTHYL-). Jodhydrate, 1, 570.
 — (MÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, 1, 569. — Constitut., 1, 570.
 THIÉNONE (ACÉTOPROPYL-). Prép. Propr., 2, 671.
 — (BROMACÉTO-). Prép. 1, 728. — Action de la poudre de zinc, 1, 729.
 — (DIBROMACÉTO-). Propr., 1, 729.
 — (MÉTHYLACÉTO-). Prép., 1, 820.
 — (PROPIO-). Prép., 2, 439.
 — (SULFOCYANACÉTO-). Prép., 1, 728.
 THIÉNONESULFONIQUE (Acide ISOBUTYRO-). Prép. Réactions, 1, 325.
 TRIÉNYLACÉTIQUE (Acide). Voy. ACÉTIQUE (Acide TRIÉNYL).
 TRIOCARBONYLE (CHLORURE DE). Action du chlore, 2, 510.
 — (TÉTRACHLORURE DE). Format. Action sur l'alcool, 2, 510.
 THIOGLYCOLIQUE (Acide). Action des aldéhydes, des acétones, des acides acétoniques, 1, 574.
 THIONINE (DIÉTHYL-). Prép., 2, 563.
 — (DIMÉTHYL-) Prép. 2, 562.
 THIONOLINE (MÉTHYL-). Prép., 2, 563.
 THIOPHÉNATES (α et β). Solubilité des sels de Ca et Ba, 1, 822.
 THIOPHÈNE. Action sur le chlorure de l'ac. orthotoluïque, en prés. de $AlCl_3$, 1, 819. — Modificat. de la nomenclature des dér. de substitut. du thiophène, 1, 907.
 — (β -ÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 821.
 — (MÉTHYL-) [ou thiotolène]. Action du chlorure de benzoyle, 1, 819.
 — (PARABROMOPHÉNYLTRIBROMO). Prép. Propr., 1, 817.
 — (α -PHÉNYL-). Synth. Propr. Dér. tétrabromé, 1, 816.
 — (PROPYL-). Dér. bromé, dinitré, iodé, 2, 670.
 THIOPHÉNEDICARBONIQUE (Acide TÉTROHYDRO-). Prép. Propr. Sels, éther méthylique, 1, 820.
 THIOPHÈNE- α -MONOCARBONIQUE (Acide TÉTRAHYDRO-). Prép. Propr. Sels, éthers, 2, 439.
 α -THIOPHÉNIQUE (Acide). Sa nature complexe et ses relat. avec les acides carbonés normaux du thiophène 1, 906. — Réduct. par l'amalgame de sodium, 2, 439.
 — (Acide NITRO-). Prép. Propr. Sels, 1, 825 ; 2, 201.
 — (Acide PROPYL-). Prép., 2, 671.
 THIOPHÉNIQUE (Aldéhyde). Action sur la diméthylaniline en prés. de $ZnCl_2$, 2, 73.
 β -THIOPHÉNIQUE (Amide). Prép. Propr., 2, 822.
 — (PHÉNYLURÉIDE). Prép. Propr., 1, 822.
 THIOPHTÈNE. Prép. Propr. Constitut. Picrate, 1, 729.
 — (TÉTRABROMO). Prép., 1, 729.

THIOXÈNE (1. 4). Prép., 2, 672.
 THORINE. Extract. et purificat., 2, 492.
 THORIUM. Déterminat. de l'équivalent, 2, 493. — Poids atomique, 2, 494.
 — (CHLORURE DE). Prép. Propr. Dens. de vap., 2, 493.
 — (PHOSPHATES de Na ET DE). Prép. Composit., 2, 647.
 — (SILICATES DE). Prép. Composit., 2, 648.
 THYMOHYDROQUINONE (β -BROMO-). Prép. Propr., 2, 392.
 — (α -CHLORO-). Prép. Propr., 2, 392.
 — (α -CHLORO- β -BROMO-). Prép., 2, 393.
 THYMOL. Réaction colorée avec l'oxyde de bismuth, 1, 461.
 — (MONOCHLORAMIDO-). Format. Mat. colorantes rouges qui en dérivent, 1, 718.
 THYMOQUINONE. Constitution. Dérives bromés et chlorés, 2, 392, 393.
 — (DICHLORO-). Prép. Mat. color. qu'elle forme avec le chloramido-thymol, 1, 718.
 THYMOQUINONOXIME. Action de HCl fumant, 1, 718.
 THYMYLAMINE (DI-). Prép. Propr., 2, 389.
 THYMYLPHOSPHATE DE POTASSIUM. Oxydat., 2, 538.
 THYMYLSULFATE DE POTASSIUM. Prép. Oxydat., 2, 537.
 TIOLIQUE (Acide). Action de l'ac. hypochloreux, 1, 166.
 TITANE (Composés du). Réactions des divers chlorures et oxydes, 1, 762.
 — (SULFURES DE). Prépar. et propr. du bisulfure, du sesquisulfure, du protosulfure, 1, 188.
 — (TÉTRACHLORURE DE). Prép. Propr., 1, 761.
 TITANIQUE (Acide). Réaction colorée avec la morphine, 1, 460. — Modificat. gélatineuse, 1, 762.
 TOLANE (PARADINITRO-). Prép. Propr., 1, 544.
 TOLUAMIDE (BROMORTHO-). Prép. Propr., 2, 529.
 — (ÉTHYL-). Prép., 1, 769.
 — (MÉTHYL-). Prép., 1, 769.
 p-TOLUBENZYLAMINE. Format. Propr., 2, 544 (Nomenclature de *Bamberger*).
 TOLUBENZYLE. Nom donné par *Bamberger* au groupement $(C_6H_4)CH_2$. Voy. D. ch. G., t. 20, p. 1710 (note).
 TOLUIDIQUINOYLÉTROXIME. Prép. Constitut., 2, 545. — Oxydat., 2, 546.
 TOLUÈNE. Chloruration, 1, 780. — Décomposit. pyrogénée du toluène seul ou mélangé d'éthylène, 2, 525.
 — (ACÉTYLAZIMIDO-). Prép., 1, 262.
 — (DIAZOAMIDOBENZINÉPAPA-). Action sur le phénol, 2, 555.

- (DIAZOAMIDOPARA-). Action sur le phénol, 2, 555.
- (DIOXYTHIO-). Prép. Propr., 2, 405.
- (ETHÉNYLDIAMIDO-). Action de CH^{I} , 2, 744.
- (ETHYLÉTHÉNYLDIAMIDO-). Prép. Sels, 2, 743.
- (MÉTANITROORTHOCHLORO-) asymétrique. Prép. Propr., 2, 237.
- (MÉTHYLÉTHÉNYLDIAMIDO-). Prép. Propr. Sels, 2, 742, 744.
- (MONOBENZANHYDROBENZYLDIAMIDO-) Prép. Propr. Sels, 1, 355.
- (ORTHOCHLORO-). Nitration, 1, 785.
- (ORTHOÉTHYL-). Oxydat. par AsO^{H} du dérivé monobromé, 1, 964.
- (OXYMÉTHYLÉTHÉNYLDIAMIDO-). Prép. Propr. Sels, 2, 742.
- (PARACHLORO-). Nitration, 1, 784.
- (PARAFLUO-). Prép. Propr., 1, 618.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMIDO-). Prép. Dér. nitré, 2, 745.
- TOLUÈNESDISULFONIQUES (Acides)**. Prép. et constitut. des six isomères, 1, 780, 2, 148.
- TOLUÈNEMÉTASULFONIQUE (Acide)**. Prép. Chlorure, amide, sulfhydrate (*Vallin*), 1, 420. — Prép. (*Klason*), 2, 147.
- o-TOLUÈNESULFINIQUE (Acide)**. Propr. Sel de Ba, 2, 557.
- TOLUIDE (CITROPARA-)**. Prép. Propr., 1, 783.
- (CITROPARADI-). Prép. Propr., 1, 783.
- (FORMOMÉTA-). Prép., 2, 745.
- (MÉTANITROPARAÉTHYLACÉTO-). Prép. Propr., 2, 73.
- (MÉTANITROPARAMÉTHYLACÉTO-). Prép. Propr., 2, 741.
- (MONOCHLORÉTHYLIDÈNEPARA-). Prép. Propr., 2, 587.
- TOLUIDINE**. Combinais. avec le méthylmercaptan perchloré, 1, 250. — Séparat. des isomères ortho et para, 1, 783.
- m-TOLUIDINE (ORTHOCHLORO-)** asymétrique. Prép. Dér. acétylé. Action de la phénylsulfo-urée, 2, 287. — Prép. au moyen de l'orthochlorotoluène, 2, 542.
- (PARACHLORO-). Prép. Chlorhydrate, dérivé acétylé, 1, 785.
- o-TOLUIDINE**. Séparat. de l'isomère para, 1, 783.
- (PARACHLORO-). Prép. Propr. Sels, 1, 785.
- (PARANITROÉTHYL-). Prop., 1, 335.
- p-TOLUIDINE**. Séparat. de l'isomère ortho, dérivés citriques, 1, 783.
- (MONOÉTHYLMÉTANITRO-). Prép. Propr., 1, 432.
- (ORTHONITROBENZYL-). Prép. Propr. chlorhydrate, dér. acétylé, 1, 265.
- (THIO-). Prép. Propr. Sels, dér. acétylé et benzoylé, 2, 408.
- TOLUIDIQUE (Acide CITROPARADI-)**. Prép. Propr., 1, 783.
- (Acide CITROPARAMONO-). Prép. Propr., 1, 783.
- p-TOLUIQUE (Acide)**. Synth., 2, 177.
- TOLUNAPHTAZINES**. Prép. et propr. d'un troisième isomère, 1, 978.
- TOLUNITRILE (BROMORTHO-)**. Prép. Propr. Action de la soude alcoolique, 2, 528. — Action de SO^{H} , 2, 529.
- (PARA-). Action du sodium en prés. de l'alcool, 2, 544.
- o-TOLUYLÈNEDIAMINE**. Voy. o-CRÉSYLÈNEDIAMINE.
- TOLUYLIQUE (Acide BROMORTHO-)**. Prép. Propr. Oxydat., 2, 529.
- (Acide DIOXY-). Prép. Propr., 2, 395.
- (Acide MONOXY-). Prép. Propr., 2, 395.
- TOPAZE**. Analyse et product. artificielle, 1, 757.
- p-TRIAZOENZINESULFONIQUE (Acide)**. Prép. Propr. Sel de Ba, dérivé phénylhydraziné, 2, 411.
- TRIAZOIQUES (Composés)**. Format., 2, 411.
- TRIAZONAPHTALINESULFONIQUE (Acide)**. Prép. Propr. Sel de Ba, 2, 411.
- TRIMÉSATEDÉTHYLE**. Synthèse. Propr., 2, 299.
- TRIMÉTHYLÈNE (CHLORURE DE)**. Action sur les éthers acéto-acétique, benzoylacétique et acétonedicarbanique, 1, 770.
- TRIMÉTHYLÈNECARBONATE D'ÉTAYLE (ACÉTO-)**. Prép. Constitut., 1, 772.
- TRIMÉTHYLÈNEDIAMINE**. Action sur l'acétonylacétone, 1, 808.
- TRIMÉTHYLÈNEDICARBAMIDE**. Prép. Propr., 1, 191.
- TRIMÉTHYLÈNEDIPHÉNYLDIAMINE**. Prép. Propr. Action de COCl^{I} , 2, 560.
- TRIMÉTHYLÈNETRICARBONIQUE (Acide)**. Constitut., 2, 355. — Ether éthylique, 2, 521.
- TRIPHÉNYLAMINE**. Voy. PHÉNTLAMINE (Tri-).
- TRIPHÉNYLCARBINOLPARACARBONIQUE (Acide)**. Prép., 1, 526.
- TRIPHÉNYLÈNEDIAMINE (DISULFOCARBONYL-)**. Prép., 1, 65.
- TRIPHÉNYLMÉTHANEPARACARBONIQUE (Acide)**. Prép., 1, 525.
- TRIPHÉNYLMÉTHANEPARACARBONIQUE (Aldéhyde)**. Prép. Propr., 1, 525.
- TRIQUINOYLE**. Exist. et structure du triquinoyle anhydre, 2, 153.
- TROPILINE (NORHYDRO-)**. Prép. Propr. Sels, 2, 765.
- TROPINE**. Constitution, 2, 764.
- TUNGSTATES (OXY-SULFO-)**. Prép., 1, 191.

TUNGSTÈNE. Composés sulfurés, 1, 180.

TUNGSTIQUE (Acide α -ANHYDROPHOSPHOLUTÉO-). Prép. Sels, 2, 503. — Formule de structure, 2, 504.

— (Acide PHOSPHO-). Procédé simple de prépar., 2, 504. — Formule de structure, 2, 504.

— (Acide α -PHOSPHOLUTÉO-). Prép., 2, 502. Sels, 2, 503.

— (Acide SILICO-). Procédé simple de prépar., 2, 256.

TUNGSTIQUES (Acides PHOSPHO-). Séparation et sels des acides A, B, C, 2, 502. — Méthode d'analyse, 2, 504.

U

URACILACÉTIQUE (Acide THIO-MÉTHYL-). Prép. Propr. Éther éthylique, 1, 588.

URACILE (CHLOROMÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 594.

— (DIBROMOXYMÉTHYL-). Prép., 1, 588.

— (DICHLORSOXYMÉTHYL-). Prép., 1, 588, 594.

— (MÉTHYL-). Dér. nitrés, 1, 589.

— (NITRO-). Prép., 1, 591.

— (THIOMÉTHYL-). Prép. Propr. Sels, éthers, 1, 587. — Constitut., 1, 589.

URAGILECARBONIQUE (Acide AMIDO-). Prép. Sels, 1, 590.

— (Acide NITRO-). Prép. Sels, éther éthylique, 1, 590.

— (Acide OXY-). 1, 590.

URANATES. Prép. des uranates d'argent, 1, 397.

URANIUM. Composés avec l'oxygène et le soufre, et dosage en présence des métaux alcalins et alcalino-terreux, 1, 171. — Poids atomique et oxydes de l'uranium, 1, 186. — Combinaisons diverses, 1, 397. — Séparat. d'avec les terres alcalines, et dosage, 1, 432.

— (MONOSULFURE Uⁿ). Prép. Propr., 1, 398.

— (SESQUISULFURE Uⁿ). Prép. Propr., 1, 398.

— (TÉTRAOXYDE Uⁿ). Prép. Compos., 1, 397.

— (TRIBROMURE Uⁿ). Prép. Propr., 1, 397.

URÉE. Décompos. par l'eau, HCl, MgO, NaHO, 1, 841. — Dosage précis dans les liquides de l'organisme, 2, 82. — Action du brome, 2, 351.

— (ACÉTYLÈNE-). Identité avec le glycoluril, 1, 320.

— (BENZHYDRYL-). Format., 1, 594.

— (BORNYL-). Prép., 1, 617.

— (BORNYL-MÉTHYL-). Propr., 1, 617.

— (BORNYLPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 617.

— (BORNYLPHÉNYLTHIO-). Prép. Propr., 1, 617.

— (CHLORURE D'). Prép., 2, 176. — Action sur les carbures aromat. en prés. de Al³Cl³, 2, 177.

— (CHLORURE D'ÉTHYL-). Prép. Propr., 1, 769.

— (CHLORURE DE MÉTHYL-). Prép., 1, 769.

— (β -DINAPHTYL-). Prép. Propr., 2, 420.

— (DIORTHOCHLOROMÉTACRÉSYL-). Prép. Propr., 2, 542.

— (DIORTHOTOLYL-). Distillat. sèche, 1, 331.

— (DIPARATOLYL-). Distillat. sèche, 1, 331.

— (DIPHÉNYL-). Action de l'acétoacétate d'éthyle, 1, 197. — Action sur la benzine, le toluène, le méta-xylène en prés. de Al³Cl³, 1, 325. — Distillat. sèche, 1, 331.

— (DIPHÉNYLSÉLÉNIO-). Prép., 1, 333.

— (DIPIPÉRIDYL-). Prép. Propr., 1, 826.

— (DITHIOPARAGRÉSTYL-). Prép., 2, 404.

— (ÉTHYLÈNE-). Prép. Propr., 1, 196.

— (ÉTHYLÈNE-DIPHÉNYL-). Oxydat., 2, 580.

— (GUANYL-). Nouv. synthèses de ce corps, 1, 770.

— (PHÉNYL-). Action de l'acétoacétate d'éthyle, 1, 196.

— (PHÉNYLPIPÉRIDYL-). Prép. Propr., 1, 826.

— (PYRRYL-MÉSOXYL-). Prép., 1, 459.

— (SULFO-). Voy. SULFO-URÉE.

— (TRIOPARAGRÉSTYL-). Prép. Propr., 2, 404.

— (TRIMÉTHYLÈNE-). Prép. Propr., 1, 196.

— (TRIMÉTHYLÈNE-DIPHÉNYL-). Prép., 2, 560.

URÉTHANE (BORNYLPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 616.

— (ÉTHYLÈNE-DI-). Propr., 1, 196.

— (MENTHYPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 616.

— (THIOPARAGRÉSYL-). Prép. Propr., 2, 404.

— (TRIMÉTHYLÈNE-DI-). Prép. Propr., 1, 196.

URINE. Analyse par l'hypobromite de sodium, 1, 856. — L'urée humaine renferme-t-elle un acide libre ? 2, 607.

URIQUE (Acide). Action de HCl, 1, 845. — Nouv. synth. et caractérist., 2, 688.

UVINONE. Constitut., 2, 493, 502. — Prép. Réactions, dérivé octobromé, 2, 437, 592.

UVITONIQUE (Acide). Identité avec l'ac. picolinédicarbonique, 1, 822.

— (Acide AMIL-). Constitut., 1, 136.

V

VALÉRIANIQUE (Acide). Extract. de l'essence de résine, 1, 362.

— (Acide ACÉTYLORTHOAMIDOENDODIBROMOPHÉNYL-). Prép. Propr. Ether éthylique, 2, 304.

— (Acide γ -AMIDO-). Prép. Propr., 1, 766.

— (Acide γ -CYANO-). Prép. Propr. Sel d'argent, 1, 199.

— (Acide γ -DISULFOPHÉNYL-). Prép. Propr., 1, 523.

— (Acide α -MÉTHYL- β -OXY-). Prép. Réactions, 2, 360.

— (Acide ORTHOAMIDOENDODIBROMOPHÉNYL-). Prép. Propr., 2, 302. — Chlorhydrate de l'éther éthylique, 2, 303.

— (Acide ORTHOAMIDOENDODIBROMOPHÉNYL- β -DIAMINO-). Prép. Propr., 2, 302.

— (Acide ORTHOAMIDOPHÉNYL-). Dér. divers, 2, 302. — Prép. Propr., 2, 304.

VALÉRIANIQUE (Anhydride γ -AMIDO-). Prép. Constitut., 1, 767; 2, 276.

VALÉRIQUE (Aldéhyde). Combinais. avec le glycol, 2, 338. — Action sur le sulfocyanate d'ammonium, 2, 382.

VANADATES ALCALINS. Prép. Compos., 1, 951. — Vanadates ammoniacaux, 2, 652.

VANADIQUE (Acide). Réaction colorée avec la résorcine, 1, 460. — Sels divers, 2, 651.

VANADIUM. Oxydes et divers sels doubles, 1, 118.

VANILLINOXYACÉTIQUE (Acide). Prép. Propr., 1, 972.

VANILLIQUE-OXYACÉTIQUE (Acide). Prép., 1, 973.

VAPEURS (Tension des). Déterminat. des tensions des vapeurs, 1, 104. — Relat. de l'éfflorescence et de la déliquescence des sels avec la tension maximum des solut. saturées, 1, 153. — Tensions maxima de vapeur de l'acétate de soude, 1, 155. — Appareil pour déterminer les tensions de vapeur, 1, 176. — Con-

stitut. des sels hydratés d'après leur tension de vapeur à la température ordinaire, 1, 178. — Tensions de vapeur des dissolutions dans l'éther, 1, 384. — Affinité chimique du phosphate disodique pour son eau de cristallisation mesurée par sa tension de vapeur, 1, 552. — Tension du bicarbonate d'ammoniaque sec, 1, 848.

VÉGÉTAUX. Format. de l'ac. oxalique dans les végétaux, 1, 24. — Relat. entre la format. de l'ac. oxalique et celle des principes albuminoïdes dans les végétaux, 1, 23. — Présence de l'ac. glyoxylique dans les végétaux, 1, 649. — Prés. de l'ac. succinique et de AzO^{K} dans la rhubarbe, 1, 650. — Prés. d'un ac. glucosuccinique dans les végétaux, 1, 650. — Prés. et dosage de la carotine dans les feuilles des végétaux, 2, 69. — Y a-t-il format. de nitrates dans l'organisme des végétaux supérieurs? 2, 606.

VÉRATRIQUE (Acide). Synthèse, 2, 177.

VIN DE THIOPHÈNE. Prép. Propr., 2, 73.

VINS. Deux nouv. colorants pour les vins, 1, 310. Fabricat. des vins de sucre, 1, 650. — Substitution du phosphate de chaux au plâtre pour la clarification et la conservat. des vins, 2, 100. — Recherche et dosage de l'alumine dans les vins, 2, 136.

VINYLAMINE (DIAMO-). Format. Propr., 1, 663.

VINYLE (CHLORURE DE-). Action de AzH^{K} , 2, 95.

— (NITRITE DE DIPHÉNYL-). Prép. Oxydat., 1, 413.

VIOLET DE PARIS. Dédoublément en deux bases par l'éther de pétrole, 1, 64. — Prép. par le méthylmercaptan perchloré, 1, 276.

— TÉTRAMÉTHYLÉ. Prép., 1, 250.

VITESSE DES RÉACTIONS. Infl. des produits formés, 1, 552. — Infl. de la températ. sur la vitesse de la réaction du marbre avec certains acides minéraux, 1, 927. — Vitesse de réaction du zinc plombé avec quelques acides dans divers états de concentration et de températ., 2, 102. — Sur les formules relatives aux vitesses de réaction, 2, 486. — Infl. de la températ. sur la vitesse spécifique de l'inversion des saccharoses par HCl à diverses concentrations, 2, 438.

VIVIANITE. Production artificielle, 1, 120.

VOLUMES MOLÉCULAIRES. Infl. des liaisons doubles et annulaires, 1, 942.

W

- WILLÉMITTE. Production artificielle, 1, 145, 150.
WITHERITE. Production artificielle, 1, 82.

X

- XANTHINE (Pseudo-). Extract. Propr., 2, 19.
XANTHOPROTÉIQUE (Acide). Sa formation décèle la prés. des albuminoïdes, 2, 456.
XÉNYLÈNE : nom donné au radical ($\text{H}^4\text{C}^4\text{C}^4\text{H}^4$), 1, 805.
XYLÈNE (DIAMIDO-). Chlorhydrate, 2, 294.
p-XYLÈNE. Dérivés nitrés, 1, 128.
XYLÈNES (ETHYL-). Dérivés sulfoniques et sulfamides, 1, 126.
XYLÈNESULFONIQUE (Acides). Action du brome, 2, 694.
— (Acides DINITRO-). Séparat. Propr. et sels de deux isomères, 1, 511.
— (Acides NITRO-). Séparat. des isomères, 1, 509. — Propr. Sels, 1, 510.
XYLÉNOL (PARAMIDO-). Prép. Chlorhydrate, action du chloranile, 2, 294.
m-XYLÉNOL. Dérivés azoïques, 1, 131; 2, 388.
— (PHÉNYLAZO-). Prép. Propr., 2, 388.
p-XYLÉNOL (DINITRO-). Prép. Propr., 1, 789.
— (MÉTANITRO-). Prép. 1, 789.
XYLIDINE. Dérivés sulfoconjugués, 1, 129.

- (FURO-). Sa formation sert à déceler le furfural, 2, 78.
p-XYLIDINE (MÉTANITRO-). Prép., 1, 789.
— (PARANITRO-). Propr. 1, 789.
m-XYLIDINESULFONIQUE (Acide). Action de la paraaldéhyde, 1, 630.
m-XYLORCINE Propr., 1, 790.
p-XYLORCINE. Prép. Propr. Identité avec la β -orcine, 1, 789.
— (NITROSO-). Prép., 1, 790.
— (TÉTRABROMO-) Prép., 1, 790.
XYLYLIQUE (Acide iso-). Nouv. synth. 2, 177.
XYLYLPHÉNYLCARBONYLES. Isomères ortho, méta, para, 2, 737.

Z

- ZINC. Dosage volumétrique du zinc en poudre, 1, 83. — Observations sur ce procédé, 1, 312, 370, 481, 637, 877; 2, 99. — Densité de vapeur, 1, 390.
— (AZOTATE DE). Eau d'hydratation, 1, 178.
— (CHLORURE DE). Hydrates, 1, 745.
— Chlorure de zinc ammoniacal, 1, 947.
— (FERRITE DE) Production artificielle, 1, 372. — Propr., 1, 375.
— (VANADATE DE). Propr. 2, 651.
ZINC-ÉTHYLE. Action sur le chloral et sur les aldéhydes, 2, 784.
ZINCITE. Production artificielle, 1, 145, 146.
ZIRCONIUM (PHOSPHATE DE Na ET DE). Prép. Compos., 2, 647.
— (SULFATE DE). Prép. Propr., 2, 133.
ZIRCONYLE (BROMURE DE). Propr., 2, 133.
— (CHLORURE DE). Prép. Propr., 2, 133.

CHEMISTRY LIBRARY

100 Hildebrand Hall

642-3753

AN PERIOD 1

2

3

7 DAYS

5

2-HR USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

[illegible]

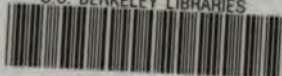
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

FORM NO. DD5, 3m, 12/80

BERKELEY, CA 94720

ALIPOT

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C036525450

RECEIVED
JAN 10 1992

